

# HONEYCOMB CERAMIC STRUCTURE

Publication number: JP8012460

Publication date: 1996-01-16

Inventor: YAMAMOTO OSAMU

Applicant: YAMAMOTO OSAMU; FUJI ENTERP KK; MARUMI TORYO

Classification:

- International: F01N3/28; B01D53/86; B01J35/04; C04B38/00; F01N3/28; B01D53/86; B01J35/00; C04B38/00; (IPC1-7): C04B38/00; B01D53/86; B01J35/04; F01N3/28

- European:

Application number: JP19940162893 19940622

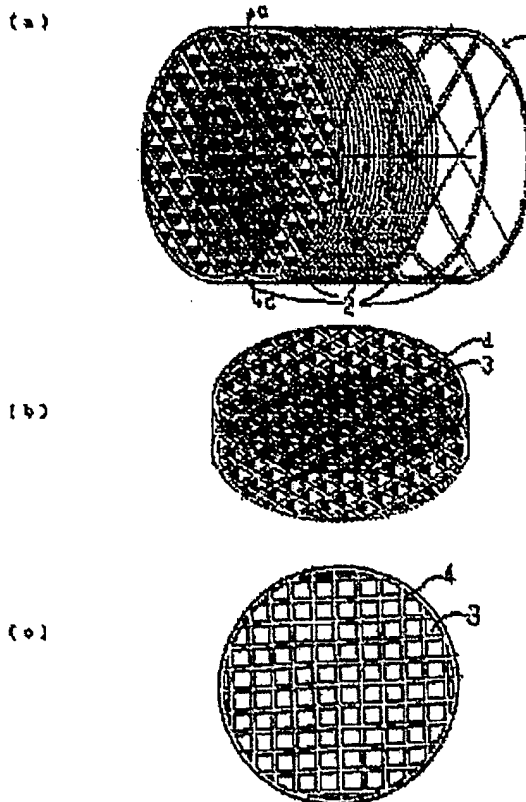
Priority number(s): JP19940162893 19940622

Report a data error here

## Abstract of JP8012460

**PURPOSE:** To obtain a honeycomb ceramic structure having high thermal shock resistance, capable of being constituted in any dimension and in a large size by laminating honeycomb ceramic modules of a fixed shape in the axial direction of their open cells.

**CONSTITUTION:** This honeycomb ceramic structure 1 is constituted by laminating plural honeycomb ceramic modules 2 (cell walls 4) having fixed open cells 3 and fixed thickness in the axial direction of the open cells 3. The honeycomb ceramic modules 2 are generally a laminar or disklike shape. The honeycomb ceramic modules 2 have preferably  $\geq 10$  cm longer diameter L in the cross direction of the open cells 3,  $\geq 1$  mm thickness T in the axial direction of the open cells 3 and  $\leq 0.5T/L$ . A layer material for shock absorption having open cells is preferably arranged between the honeycomb ceramic modules 2 and/or the end face of the honeycomb ceramic structure 1 so as to absorb at least one of mechanical and/or thermal stress.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Honeycomb shape ceramic structure which laminates to shaft orientations of a puncturing cell and allocates two or more said honeycomb shape ceramic modules of predetermined thickness so that it may have a predetermined puncturing cell and shaft orientations of plurality and a puncturing cell may open a given thickness Mino honeycomb shape ceramic module for free passage.

[Claim 2] The honeycomb shape ceramic structure according to claim 1, wherein said honeycomb shape ceramic module has tabular or the shape of a disk.

[Claim 3] The honeycomb shape ceramic structure according to claim 1 or 2 to which the major axis L of a transverse direction of a puncturing cell of said honeycomb shape ceramic module is characterized by thickness T of shaft orientations of 10 cm or more and a puncturing cell being [ T/L of 1 mm or more, and thickness / major-axis ratio ] 0.5 or less.

[Claim 4] The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 3, wherein at least one of said the honeycomb shape ceramic modules is a different gestalt from other modules.

[Claim 5] said puncturing cell open for free passage -- abbreviated -- the honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 4 currently forming a fluid channel [ \*\*\*\*\* ].

[Claim 6] A puncturing cell cross section of each of said honeycomb shape ceramic module is circularly and mutually the same, said each honeycomb shape ceramic module -- the center of said puncturing cell cross section -- as an axis -- mutual -- rotation -- or -- laminating alternately -- said puncturing cell open for free passage -- abbreviated -- the honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 5 currently forming a fluid channel [ \*\*\*\*\* ].

[Claim 7] So that mechanical or/and at least one thermal stress may be absorbed between said honeycomb shape ceramic modules or/and to the end face of honeycomb shape ceramic

structure, The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 6, wherein layer material for impact absorptions which has a puncturing cell is allocated.

[Claim 8]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 7, wherein said honeycomb shape ceramic structure is catalyst support.

[Claim 9]The honeycomb shape ceramic structure according to claim 8, wherein at least one of said the honeycomb shape ceramic modules is supporting a different catalyst from other modules.

[Claim 10]The honeycomb shape ceramic structure according to claim 8 or 9, wherein said each honeycomb shape ceramic module is more than a kind of an oxidation catalyst carrier, a reduction catalyst carrier, and particle adsorptivity porosity.

[Claim 11]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 8 to 10, wherein said honeycomb shape ceramic structure is the catalyst support for automobile exhaust.

[Claim 12]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 11, wherein at least one of said the honeycomb shape ceramic modules consists of different quality of ceramics from other modules.

[Claim 13]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 12 calcinating from a ceramic raw material and a raw material which uses organic textiles as the main ingredients.

[Claim 14]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 13 calcinating from a ceramic raw material and a raw material which uses an inorganic fiber as the main ingredients.

[Claim 15]The honeycomb shape ceramic structure according to any one of claims 1 to 14, wherein a peripheral face of said honeycomb shape ceramic structure is wrapped in a sheet-shaped body membrane or a tubular body which consists of metal.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]About honeycomb shape ceramic structure, especially this invention is excellent in a heat-resistant shock, and suitable for the use as catalyst support. It is the big feature that there is little pressure loss, and there are few engine horsepower losses. A structure top sound deadening effect is large, and excellent also in the environmental aspect.

[0002]

[Description of the Prior Art]Honeycomb shape ceramic structure has large specific surface area, and since a fluid can be made to flow through a breakthrough, it has been used as the catalyst support for cars (diesel-particulate filter), or a chemical reaction catalyst carrier.

[0003]In the field of the catalyst support for cars as which construction material with especially strong thermal shock resistance and an organization are required, by extrusion molding, crystal orientation of the cordierite was carried out and it was made into honeycomb shape ceramic structure.

[0004]As honeycomb shape ceramic structure and a manufacturing method, Besides extrusion molding, in JP,48-66112,A. Irregularity working of the monotonous ceramic sheet (ceramic raw material sheet) was carried out, to the hoop direction (direction with a section parallel to the field which makes a honeycomb) of the cell (uneven part), it laminated or involved in, the concavo-convex sheet was calcinated, and it was considered as honeycomb shape ceramic structure provided with a puncturing cell.

[0005]Similarly, in the direction parallel to the field which accomplishes a honeycomb, the section involved the tubular long pipe which forms a puncturing cell in plurality and a monotonous ceramic sheet (ceramic raw material sheet), calcinated it, and was considering it as honeycomb shape ceramic structure provided with a puncturing cell at JP,48-66112,A.

[0006]In the porosity ceramic structure which has the three-dimensional network structure

which forms the internal communicated space of a large number which lead outside in JP,57-179060,A, In the state of having plasticity, from the both ends of said structure, with the rod, the hole which is independent and does not penetrate a structure mutually was made, and the ceramic structure which has a puncturing (free passage) cell according to this hole and the three-dimensional network structure was manufactured.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in extrusion molding, the size of the structure obtained had a limit. For example, in order for the mobility of a molding material to fall and for extrusion molding to obtain the structure of a big diameter difficult, a structure thick to the shaft orientations of a puncturing cell had to be combined, and the metallic mold also had to enlarge it. The outer diameter of 10-15 cm was actually a limit.

[0008]The amount of money for plant-and-equipment investment of the extrusion molding apparatus was large, and the yield of shaping products was holding the problem that it was bad and there was much material loss.

[0009]At the time of use, at the time of start up, the rapid rise in heat especially arose locally, the big temperature gradient at an exhaust gas entrance and an exit arose, and a structure long (thick) to the shaft orientations of a puncturing cell had the large thermal shock, especially when using, for example as catalyst support for exhaust gas for cars. Therefore, the size of a structure had restriction.

[0010]In the honeycomb structure formation process in the state of having predetermined plasticity among a manufacturing process. For the fall of the product yield by modification the structure of a major diameter or a major axis is further apt to produce a crack, a crack, or destruction with heat stress by the limit and compacting pressure of self holding force also at the time of ceramic sintering, and according to firing shrinkage big moreover, It was difficult to manufacture large-sized honeycomb shape ceramic structure.

[0011]Since the whole consisted of one structure, the conventional honeycomb shape ceramic structure also as catalyst support is difficult for supporting a different catalyst, and, for that purpose, needed complicated processes, such as partial masking.

[0012]Especially the catalyst support for automobile exhaust needs to achieve the function (oxidation, reduction, and particle adsorption) in which character differs. Therefore, if neither engine burning conditions nor the temperature of catalyst support of 3 yuan (3 way) was moreover precisely controlled, for example using the catalyst, predetermined exhaust gas removal performance was not demonstrated. However, since the aforementioned conditions changed with the time of start up and a heavy load, or external atmospheric temperature, it was impossible under technical, spatial, time, and predetermined cost restriction to have removed the toxic substance of all the kinds by all operating conditions in practice. Although the technical solution is not in prospect even now about especially a diesel engine and the

exhaust gas purifying facility for large-sized engines moreover, the solution has been a pressing technical problem on environmental protection.

[0013]This invention is [ 1st ] strong to a thermal shock, can be constituted in arbitrary sizes, and let it be a technical problem to provide the honeycomb shape ceramic structure made also on a large scale. It aims at specifically providing a thing usable as catalyst support with high catalyst efficiency, the catalyst support for chemical reactions, a flue gas treatment apparatus, a bioreactor, a wastewater purge, a drinking water purge, especially exhaust gas catalyst support for cars as the use, for example.

[0014]This invention makes it a technical problem to make it the 2nd provided with two or more functions into one structure.

[0015]This invention makes it a technical problem to provide the honeycomb shape ceramic structure calcinated from the puncturing cellular structure whose chemical reaction efficiency, such as catalytic reaction, or heat exchanging efficiency is [ 3rd ] high, or a raw material.

[0016]At the time of honeycomb shaping and calcination, this invention makes it a technical problem to provide the structure of the honeycomb shape ceramic structure in which the improvement in the yield at the time of manufacture is possible so that defective generating of a crack, a crack, etc. may decrease to the 4th. This invention carries out [ 5th ] providing honeycomb shape ceramic structure for exhaust air especially applicable also to a large-sized engine to use for a purge also to diesel engines, such as a motor coach, a heavy-duty truck, a railroad, power generation, and a marine vessel, with a technical problem.

[0017]

[Means for Solving the Problem]In [ this invention attains at least one of the above-mentioned purpose and the technical problems, and ] the 1st viewpoint of this invention, As it has a predetermined puncturing cell and shaft orientations of plurality and a puncturing cell open a given thickness Mino honeycomb shape ceramic module for free passage, it is the honeycomb shape ceramic structure which laminates to shaft orientations of a puncturing cell and allocates two or more said honeycomb shape ceramic modules of predetermined thickness (claim 1).

[0018]With a predetermined puncturing cell, a gestalt of shaft orientations of a puncturing cell contains the number of puncturing cells, a diameter of puncturing, puncturing area per puncturing cell cross sectioned direction area, the length of a cell wall and a cell or a ratio of area, and a thing from which three-dimensional gestalten, such as spiral, a letter of zigzag, stair-like, and tapered shape, differ further.

[0019]A case where a module in which thickness differs from a given thickness Mino module is laminated is included.

[0020]

[A suitable means] The 2nd suitable means is honeycomb shape ceramic structure given in 1st means by which said honeycomb shape ceramic module is characterized by having tabular or

the shape of a disk (claim 2).

[0021]It is honeycomb shape ceramic structure large-sized [ the 3rd suitable means ] and thin, The major axis L of a transverse direction of a puncturing cell of a honeycomb shape ceramic module is honeycomb shape ceramic structure given in the 1st and the 2nd means which thickness T of shaft orientations of 10 cm or more and a puncturing cell is characterized by T/L of 1 mm or more, and thickness / major-axis ratio being 0.5 or less (claim 3).

[0022]With other modules, the 4th suitable means Thickness of shaft orientations of a modular puncturing cell, It is the honeycomb shape ceramic structure which is honeycomb shape ceramic structure given in a means of either of the 1-3rd means which has a different module in a modular outer diameter, a gestalt of a puncturing cell, etc. (claim 4).

[0023]a puncturing cell which the 5th suitable means opens for free passage -- abbreviated -- it is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-4th ones forming a fluid channel [ \*\*\*\*\* ] of means (claim 5). abbreviated -- a case where a channel is formed stair-like or in the shape of zigzag as \*\*\*\*\* is included. a fluid which passes a puncturing cell open for free passage -- abbreviated -- the puncturing cell itself which should just form a flow [ \*\*\*\*\* ] and is not necessarily open for free passage -- abbreviated -- \*\*\*\*\*.

[0024]The 6th suitable means laminates the same honeycomb shape ceramic module of each other [ puncturing cell sectional shape / in a circle ] to rotation or each-other difference on the same axle in a hoop direction of a puncturing cell section, a puncturing cell open for free passage -- abbreviated -- it is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-5th ones forming a fluid channel [ \*\*\*\*\* ] of means (claim 6).

[0025]The 7th suitable means is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-6th ones combining layer material for impact absorptions with an inter module or a structure end of means. Methods of combination are immersion, spraying, welding, welding, adhesion, calcination, fitting, etc., for example. Metal, such as the above-mentioned spring shape, plate-like (stratified), or block shape besides the usual elastic members, such as flat spring, a belleville spring, a coil spring, and rubber, semimetals (silicon etc.), or an alloy may be sufficient as impact absorption layer material (claim 7).

[0026]It is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-7th ones, wherein the 8th suitable means makes a structure of this invention catalyst support of means (claim 8).

[0027]The 9th suitable means is honeycomb shape ceramic structure given in the 8th means a certain module's supporting a different catalyst from other modules, and exhibiting a different function (claim 9).

[0028]In the 9th means, each catalyst which mediates oxidation, reduction, particle adsorption, and disintegration especially the 10th suitable means, It is honeycomb shape ceramic structure given in a means of the 8th or 9, wherein at least one kind is supported in a module which accomplishes a structure (claim 9). A module which is a three-way catalyst carrier is also

contained in the range of this means so that all three above-mentioned operations may be performed.

[0029]It is honeycomb shape ceramic structure given in the 8-10th ones, wherein especially the 11th suitable means is the intense catalyst support for automobile exhaust of a thermal shock and a mechanical shock of means (claim 11).

[0030]It is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-11th ones, wherein the 12th suitable means consists of quality of ceramics from which a module differs of means (claim 12). For example, they are cordierite and alumina. Also of the same ingredient, also when an organization differs from a crystal structure, it contains.

[0031]The 13th suitable means is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-12th ones, wherein a calcinated raw material of a structure uses ceramics and organic textiles as the main ingredients of means (claim 13). Organic textiles are burned down at the time of calcination, and form predetermined porosity according to a kind, a gestalt, and a firing condition (temperature, atmosphere) of organic textiles.

[0032]It is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-13th ones, wherein the 14th suitable means is calcinated from a ceramic raw material and a raw material which uses an inorganic fiber as the main ingredients of means (claim 14).

[0033]The 15th suitable means is honeycomb shape ceramic structure given in the 1-14th ones that wrapping in a sheet like body or a tubular body which a peripheral face of honeycomb shape ceramic structure becomes from metal of means (claim 15). With a sheet like body or a tubular body, even a sheet like body or a tubular body formed in thickness of several centimeter order by winding a metal plate around a cylindrical shape at honeycomb shape ceramic structure, for example from a thin film (sheet like body) of thickness below a micrometer formed by plating etc., for example is included. A case where honeycomb shape ceramic structure is fitted in and accommodated in a metallic tubular body (tube-like object) is included. A tubular body which consists of metal may be honeycomb structure. As a metallic material which makes a film or a tubular body, a heatproof of stainless steel etc. and a corrosive resistant material are preferred.

[0034]

[Function]Honeycomb shape ceramic structure of this invention is characterized [ 1st ] by consisting of two or more honeycomb shape ceramic modules. Although ceramics have the feature which was excellent in high hardness, a high-melting point, etc., they are brittle materials in one side.

When there was especially a thermal shock (a rapid temperature change and a heat gradient), and it was not special construction material and a manufacturing method, it was difficult to use ceramics.



[0035]For example, to the catalyst support for exhaust gas of a car, make cordierite with a dramatically small coefficient of thermal expansion into extrusion molding, the specific direction of a crystal is made to carry out orientation of the crystal orientation to one way, and it is producing commercially.

[0036]However, there is a limit in enlargement of a carrier, and the thinning (improvement in the degree of cell) of a cell wall according to problems, such as a thermal shock by a temperature gradient with an exhaust gas entrance and an exit, and such catalyst support was not able to obtain sufficient mechanical strength, either. If it enlarges also from a viewpoint of manufacturing processes (extrusion molding etc.) (structure especially huge to cell shaft orientations), the mobility and crystal orientation of a molding material will worsen, The thinning (improvement in the degree of cell) of cell thickness also became causes, such as destructive modification of the cell frame at the time of aggravation and unmolding of the mobility of a molding material, and was difficult to put in practical use.

[0037]The initial investment concerning equipment of an extruding press machine etc. is very large.

[0038]However, in order to improve catalyst efficiency and performance, it is necessary to extend the surface area of a carrier by enlargement of catalyst support, or the thinning of cell thickness. Furthermore, for prevention of pollution, the emission control of a car becomes still severer and toughening of regulations of nitrogen oxides will be performed in toughening of regulations of the nitrogen oxides of the diesel rolling stock of small size and a medium size and Heisei 6, and 7 in Heisei 2 and 4 in recent years about a diesel weight vehicle, and the amount of inside and a weight gasoline track bus, respectively. Each of these types of a car is large displacement.

In order to clear such regulation, development of the outstanding catalyst support serves as pressing need.

[0039]Enlargement and the thinning of cell thickness are possible for the honeycomb shape ceramic structure of this invention, and it is the best for contributing to prevention of pollution as large catalyst support for cars corresponding to the above-mentioned exhaust gas toughening of regulations.

[0040]That is, it is the honeycomb shape ceramic structure which has the structure which absorbs a thermal shock by laminating to the shaft orientations of a puncturing cell and comprising said honeycomb shape ceramic module of predetermined thickness.

[0041]Since the cell axial distance of each module becomes short when the structure is made of not one but two or more modules, and the temperature gradient between tap holes decreases from the input to an exhaust gas flow direction in each module, the thermal shock of each module decreases. The thermal shock of the puncturing cell-radius direction (cross

sectioned direction) also decreases.

[0042]The honeycomb shape ceramic structure which consists of a module with it, [ a large and major axis of such a transverse direction of a puncturing cell and ] [ thin to the shaft orientations of a puncturing cell ] It is formed in one like before, and compared with the structure (the major axis of the transverse direction of a puncturing cell is greatly thick to the shaft orientations of a puncturing cell) of the outside, the temperature gradient per each module (the degree of thermal shock) is small, and there is almost no possibility of being divided by distortion by a thermal shock.

[0043]Since it was divided by the smallness of the structure-preserving power at the time of shaping, contraction distortion at the time of sintering, etc. and poor shaping / sintering, such as a crack, occurred, the yield fell and utilization of a major axis fabricating and sintering a thick large and structure by one was not completed.

[0044]However, the structure which consists of a module of this invention is a structure which shows the operation that can manufacture in arbitrary sizes according to the purpose of use and a use (arbitrarily selectable in especially the thickness of cell shaft orientations), and the manufacture defect at the time of the above shaping or sintering does not occur, and it is strong to the thermal shock at the time of use.

[0045]If a module structure body is used especially in the case of a major diameter and a structure thick as a whole, the operation that the above-mentioned manufacture defect does not occur and it is strong to the thermal shock at the time of use is effective.

[0046]Although it is typically considered as profile tabular thru/or the shape of a disk, The module which forms the honeycomb shape ceramic structure of this invention, The major axis L of the transverse direction of the puncturing cell of a honeycomb shape ceramic module of T/L of 0.3-1 cm, or thickness / major-axis ratio is [ thickness T of the shaft orientations of 10 cm or more or a puncturing cell ] the honeycomb shape ceramic structure which is 0.5 or less preferably. The manufacture defect at the time of the above shaping or sintering does not occur, and the structure which consists of such a module shows the operation that it is strong to the thermal shock at the time of use.

[0047]One of the modular desirable gestalten which makes a structure is honeycomb shape ceramic structure whose T/L of 1 mm or more, and thickness / major-axis ratio thickness T of the shaft orientations of 10 cm or more and a puncturing cell is 0.5 or less in the major axis L of the transverse direction of the puncturing cell of a honeycomb shape ceramic module.

[0048]T/L of the thickness / major-axis ratio of a honeycomb shape ceramic module of one of the modular more desirable gestalten which makes a structure is the honeycomb shape ceramic structure whose T/L is or less 1 / 50 to 1/100 still more preferably 1/10 or less.

[0049]Such by laminating many thin modules relatively, the structure of the size which was not able to be conventionally realized by poor shaping / calcination can be formed. Many modules

provided with the function and gestalt of different species and a variety can be laminated, and various functions can be demonstrated in one structure.

[0050]In this invention, thermal expansion is absorbable by the joining section of an inter module. That is, shock absorbing material can be provided in the plane of composition of an inter module one, and a module can be joined.

[0051]In the structure set to two from two or more modules, shock absorbing material is allocated in the both ends of an inter module or/and a structure, for example, in the case of the catalyst support for automobile exhaust, canning is carried out to EGUZOSUTOPAIPU between exhaust gas outlet pipes from engine EGUZOSUTOMANIHORUDO.

[0052]Thus, since the absorbance of the thermal shock was dramatically large, the structure which consists of modules was coating the parent of the very small cordierite of thermal expansion with alumina with large surface area conventionally, but. It became possible by this invention to also use raw materials with a comparatively large coefficient of thermal expansion ( $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), such as alumina, for the parent itself. Alumina also has the advantage that intensity is high and can extend the applicability to the honeycomb shape ceramic structure of the ceramic raw material which has the various outstanding characteristics in this way by this invention.

[0053]Each module is laminated so that a cell may penetrate to shaft orientations (free passage). The communicating hole of this penetrated cell does not need to have a continuous cell wall which is linear or/and forms a hole. The structure where the structure formed the shape of a curve thru/or spiral, stair-like, or in the shape of JIGUZAKU or division and re-unification of a fluid, and its repetition are performed, An opportunity with the gas at the time of aeration to contact can be increased, and it is desirable, and structure whose pressure loss of a fluid decreases by the fluid which passes a cell serving as an approximately \*\*\*\*\* style even when a cell wall is intermittent is also preferred, and it is a big advantage of modularization of the structure of this invention that these can choose freely.

[0054]According to this invention, a communicating hole [ \*\*\*\*\* ] can be easily formed by making a shaft center rotate each module little by little (changing an angle), or making it join alternately.

[0055]A stair-like communicating hole can be formed changing cell meat width little by little or by the module of the same cell sectional shape also shifting these modules, and combining them. [ two or more ]

[0056]A different function for every module can be given to shaft orientations as an advantage of modularization. For example, each module which supports the optimal catalyst for business, such as particle adsorption, HC, CO, and  $\text{NO}_x$ , is combinable. Since it is an integral type conventionally, it is difficult for the inside of a cell to provide a different coating layer after shaping, and the structure of banding together the cell pipe with which functions differ in a cell

cross sectioned direction is also considered, but. In this structure, since each cell acts only on one kind of object to shaft orientations (absorption, adsorption), performance will be very inferior.

[0057]By this, only the module for particle adsorption easily got blocked also especially, for example at the time of exchange is exchangeable.

[0058]According to the above-mentioned feature, the honeycomb shape ceramic structure of this invention can carry out catalyst support for automobile exhaust, and cannot stop at a gasoline engine, but can also use the object for diesel power plants, and a deer for large-sized engines. Although there are flue gas treatment apparatus, such as catalyst support in various chemical reactions, a bioreactor, a factory, and plant, a water purifier, a wastewater purge, etc. in typical uses other than the catalyst support for automobile exhaust, the use of the honeycomb shape ceramic structure of this invention is not limited to these.

[0059]

[Example]

Based on <Example 1> drawing 1, the outline of one example of the structure of the honeycomb shape ceramic structure 1 of this invention is explained. (a) is a strabism penetration figure of the honeycomb shape ceramic structure 1, it is a strabism penetration figure of a honeycomb shape ceramic disk-like module, (c) is a sectional view of the direction of c-c' of (a), and (b) shows the puncturing cell 3 and especially the cell wall 4.

[0060]That is, it is divided into the cell wall 4 and there are many puncturing cells 3 (drawing 1 (c)). Two or more (figure five pieces) laminations of the honeycomb shape ceramic module 2 (drawing 1 (b)) which has the puncturing cell 3 of such sectional shape are carried out (drawing 1 (a)). It laminates so that the puncturing cell 3 of each module 2 may be open for free passage.

[0061]Some manufacturing methods of the honeycomb shape ceramic module 2 of <Example 2> this invention are explained. However, the module of this invention is not restricted to a manufacturing method given in this example.

[0062]One is extrusion molding. It is the method of extruding what added and kneaded the end of ceramic powder, and a binder (plastic matter) through the dice for shaping corresponding to the sectional shape of a puncturing cell, and acquiring a honeycomb shape Plastic solid. The dice for shaping consists of a matrix form slit which forms the cylindrical feeding part which feeds a plastic matter, and a Plastic solid (cell) part. By this extrusion method, the conventional catalyst support for automobile exhaust carries out crystal orientation of the cordierite, and is manufactured (a graphic display is omitted).

[0063]An example of the presentation (weight percentage) of a cordierite base and the relation of calcination temperature is shown in Table 1. These raw materials are used also in other manufacturing methods.

[0064]

[Table 1]

コーディエライト素地の組成（重量割合）と焼成温度

カオリン	滑石	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	PbSiO <sub>3</sub>	焼成温度 (℃)	吸水率 (%)
76.0	25.0			10.0	10.0	1,288	0.2
72.3	21.9		5.4			1,343	2.2
67.9	14.7		17.4			1,288	13.4
41.0	44.0	15.0				1,316	9.1
41.0	44.0	15.0		10.0		1,288	1.5
41.0	44.0	15.0			10.0	1,288	0.0

[0065]Then, an example of a ceramic raw material, the kind of binder, and the relation of a weight percentage is shown in Table 2. These raw materials are used also in other manufacturing methods.

[0066]

[Table 2]

セラミック原料とバインダの重量割合（wt%）

セラミック原料	バインダ	その他
コーディエライト80、 アバタイト80、 アルミナ80	未加硫天然ゴム 10 未加硫スチレンゴム 10	
コーディエライト 80～95 アバタイト80、 アルミナ80	有機質繊維 5～20	
コーディエライト アバタイト アルミナ (組成は右記各組成残 部)	※リアクリル系樹脂 1～10、小麦粉 5～40、 ペクチン 0.3～10、ビオポリマー 0.1～5、 キチンチトサン+ロ-カストヒ-ンチトサン 0.2～10 メチルセルロース 0.1～10、カルボキシメチルセルロース 0.1～ 10、グアーガム 0.1～10、その他寒天、カ ラーギナン、カゼイン、豆乳蛋白等	

[0067]If it replaces or mixes in these ceramic raw materials and straw SUTONAITO is used for them, a mechanical strength and shock-resistant intensity can be increased, and it will be

desirable, and will be 5 - 60wt% of straw SUTONAITO more preferably.

[0068]Two are the calendaring (corrugated) method. By corrugated processing or embossing, or a concavo-convex sheet is carried out, independent or a plate-like sheet is made into \*\*\*\* (\*\*), and honeycomb structure is formed for the plastic matter which adjusted plasticity with the forming assistant by winding up to concentric circle shape (a graphic display is omitted).

[0069]Three are the pipe banding-together method as shown with \*\* type process drawing of drawing 2 (a). The ceramic raw material sheet which considers it as the tube-like object 22 by extrusion molding, or has flexibility is rounded off to the tube-like object 22, more than one join together, this tube-like object is cut and calcinated with the plate-like ceramic raw material sheet 24 in a package lump and a puncturing cell section, and the honeycomb shape ceramic module 2 is formed. The structure of the honeycomb shape ceramic module 2 can be acquired without said cutting as it is.

[0070]Four include the laminating process of the ceramic raw material hole difference sheet 30 as shown in \*\* type process drawing of drawing 2 (b). That is, it is the method of acquiring the honeycomb structure which makes many holes in the bulk material (plate) thru/or blank sheet which uses a plastic matter as a raw material with a press etc., and has a puncturing cell. Perforation is good also by laser beam machining. . [ whether comparatively thin sheet like bodies (ceramic paper etc.) are perforated by the ability to also perforate a comparatively thick sheet like body (a block body, a plate) by once, and ] Or the structure of honeycomb shape can be obtained by manufacturing the sheet like body which the hole opened beforehand by paper making etc., and laminating and calcinating those hole difference sheets.

[0071]In particular, a ceramic raw material sheet is made from the mixtures (plastic matter etc.) which consist of a ceramic raw material and organic textiles as a suitable manufacturing method, and there is a method of manufacturing a honeycomb structured body by being made from it.

[0072]For example, sheet-shaped-ization of the mixture which contains the plastic matter or the ceramics, and the binder containing ceramics by a usual wet paper-making method, doctor blade method, or the pressing method besides the rolling method as shown in drawing 2 (c) can be performed.

[0073]In the rolling method as shown in drawing 2 (c), the mixture 20 and the organic sheet 21 of ceramics and a binder are compressed with the pressure roll 25, and are sheet-shaped-ized, dry shaping is further carried out with the heating roller 26, and the ceramic raw material sheet 24 can be manufactured.

[0074]The mixture of organic textiles and a ceramic raw material can be bulk-ized with a wet type or a dry type press, and the honeycomb structure which performs press-die omission as a thick sheet like body (block-like-shape object), and has a puncturing cell can also be acquired (a graphic display is omitted).

[0075]The ceramic raw material sheet obtained by such a method is excellent in flexibility and gestalt holding power.

It is the ceramic sheet which is an example of one manufacturing method of the honeycomb shape ceramic module of this invention and which was suitable as a raw material used by the four above-mentioned methods.

[0076]The kind of a ceramic raw material and organic textiles and an example of a weight ratio are shown in Table 3. Especially if alumina is contained, the structure of high intensity can be manufactured. These serve as various ceramic raw material sheets and manufacturing raw materials of ceramic structure.

[0077]

[Table 3]

ハニカム状セラミック構造体の原料

強度／	セラミック原料（坯土） セラミック成分中の重量比				有機質繊維 （パルプ質） 重量比
	アルミナ	珪石	長石	粘土類	マニラ麻、古紙
高強度	30	0	30	40	坯土9.5に対し 0.5
	15～45	0	5～	40～50	坯土9.5に対し 0.5
一般 強度	0	30	30	40	坯土9に対し 0.5～2
その他	コーディエライト、チタン酸アルミ、ムライト、ステアタイト、リチア系低熱膨張磁器、陶磁器坯土、モルデナイト等のゼオライト鉱物、アバタイト、ワラストナイト及びその他のケイ酸カルシウムあるいはケイ酸マグネシウム				坯土9に対し 0.5～2

[0078]If it replaces or mixes in these ceramic raw materials and straw SUTONAITO is used for them in Table 3 like the case of Table 2 here, a mechanical strength and shock-resistant intensity can be increased, and it will be desirable, and will be 5 - 60wt% of straw SUTONAITO more preferably.

[0079]When the honeycomb structured body manufactured from organic textiles and a ceramic raw material forms the honeycomb structure before calcination, it is suitable for especially

manufacture of the honeycomb structured body which is excellent in flexibility and gestalt holding power with the support power to the ceramic particle (powder) of organic textiles, and has complicated cell shape.

[0080]Organic textiles are burned down after calcination, the parent of the quality of ceramics serves as porosity, surface area especially increases, and it is desirable as catalyst support.

[0081]The honeycomb shape ceramic structure manufactured by the above method is calcinated, and turns into a porosity sintered compact. Calcination temperature changes with construction material and uses. For example, various firing conditions in the case of cordierite are as already having been shown in Table 1.

[0082]An example of the ceramic raw material used as the use raw material of the manufacturing method concerning the above honeycomb shape ceramic module (structure) and a binder (organic textiles are included) is shown in Table 4.

[0083]

[Table 4]

種々のセラミック素材シートの原料

セラミック原料（坯土）	バインダ
滑石、珪目粘土、カオリン、 アルミナ、珪石、長石、粘土、 解膠剤（水ガラス等） アパタイト、コーディエライト 、チタン酸アルミ、リチア系低 熱膨張磁器あるいは陶器坯土、 ムライト、ステアタイト、モル デナイト等のゼオライト、ワラ ストナイト、パイロフェライト	有機質繊維（パルプ質）： （天然）マニラ麻、黄麻、木綿、 絹、パルプ （人工） ナイロン、ビニロン、ポリエ ステル、人絹、アクリル 古紙、不織布  その他：天然ゴム、スチレンゴ ム、ポリビニルアルコール
金属粉末、 h-BN	

[0084]An example of a new-ceramic raw material is shown in Table 5. It can become the material of the module (structure) which also requires this new ceramic for this invention. Although organic textiles were used as some raw materials of the above-mentioned ceramic raw material sheet, an inorganic fiber can also serve as a raw material of the structure of this invention, can mix only an inorganic fiber with organic textiles, and can be used as a raw material. If an inorganic fiber (ceramic fiber) is used especially, since this is not burned down at the time of calcination, it becomes modular (structure) toughness strengthening and it is preferred.

[0085]

[Table 5]



## ニューセラミック

坯土	繊維
酸化物系：アルミナ、コージライト、ジルコニア、マグネシア、ケイ酸塩、アパタイト 非酸化物系：炭素、炭化ケイ素、窒化アルミ、窒化チタン、窒化珪素、h-BN	ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、アルミナシリケート繊維、シリカ・アルミナ・ジルコニア繊維、ガラス長繊維、ガラス短繊維、アルミナ繊維、ムライト繊維、ワラストナイト繊維、ケイ酸カルシウム繊維
金属粉末	ウイスカ：Al-SiC : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC : ZrO <sub>2</sub> -SiC
上記の他の金属酸化物及び／又は金属窒化物	

[0086]The raw material (the plastic matter, the binders (organic textiles etc.)) and what is called new-ceramic raw materials of the ceramic raw material sheet illustrated to Table 4 and 5 (a plastic matter, ceramic fiber, etc.) are prepared by various presentations according to the purpose and a use.

[0087]A honeycomb shape ceramic module (structure) may be covered with the slurry which contains a ceramic ingredient before calcination (spraying spreading, immersion, etc.). Porosity and specific surface area can be adjusted with this. After calcination, it may cover with the above-mentioned slurry, and may calcinate further, and intensity increases comparatively. It will become high intensity if it covers and calcinates by the slurry which contains an alumina ingredient especially.

[0088]How to carry out plural laminates and to manufacture the honeycomb shape ceramic structure 1 so that the puncturing cell 3 may open <Example 3> honeycomb shape ceramic module 2 for free passage is explained. In this example, the shape of the module 2 is a disk like body (plate) with a circular section. But, it is not restricted to this. Sectional shape has polygons, such as a quadrangle, a pentagon, and a hexagon, an ellipse, a semicircle, an approximate circle form like fanning, an infinite form, etc.

[0089]Many things are considered about the method of junction of an inter module. In one, it is a mechanical assembly (it fits in in an outer case and thermal expansion and vibration are absorbed via an elastic material if needed.).

[0090]The module 2 which two weld the peripheral part of the module 2 for every module, or welds only a part and is not welded is pinched or fitted in with other modules or outer cases by which low attachment was carried out.

[0091]Three apply to the field of the cell aperture of the cell frame 4 of each module the paste of silicon oxide which is a sintering aid, yttrium oxide, titanium oxide, etc., and both modules

are joined.

[0092]It is also preferred as a joining member to insert a heat stress absorption insert material into an inter module. For example, they are Fe-nickel-Cr, covar, etc.

[0093]Four are the method of inserting a rod-like structure (tube-like object) which penetrates and holds each module to at least one of the puncturing cells 3 open for free passage.

[0094]Five are the method of providing a tenon which fits in mutually in each module, and joining to it mechanically. In the stage before modular sintering (it has plasticity), such a tenon can be provided easily. The above-mentioned joining member may be used together as an auxiliary material.

[0095]Although the module 2 of the same length (shaft orientations of a puncturing cell), an equal diameter, and the puncturing cell is laminated in drawing 1, the module of different length, diameter, and puncturing cell may be laminated. The module of doughnut shape in the air may be laminated.

[0096]<Example 4> The three-dimensional structure of the puncturing cell 3 open for free passage is explained. In drawing 1, since the module 2 of same class is laminated with the same axle and the degree of isogonism, the puncturing cell is formed in the shaft orientations of a puncturing cell linearly (prismatic form).

[0097]Drawing 3 is a strabism fragmentary sectional view of the honeycomb shape ceramic structure 1.

(a) -- stair-like (stair-like puncturing cell 7) and (b) -- \*\*\*\*\* (\*\*\*\*\* puncturing cell 8) -- the three-dimensional structure of the formed puncturing cell 3 is shown.

[0098]In (a), although the level difference in the expedient upper contiguity module of a drawing is expanded and exaggerated, in being thin, one another modular cell will flow in two or more cells of a contiguity module as a graphic display of a cell wall.

[0099]thus, the three-dimensional structure of the puncturing cell 3 -- abbreviated -- \*\*\*\*\* (stair-like 7 or the \*\*\*\*\* puncturing cell 8) -- it can form. When the method combines the honeycomb shape ceramic isomorphism-like (outer diameter, puncturing cell shape) module 2 in the \*\*\*\*\* puncturing cell 8, \*\*\*\* rotation (right reverse both directions) of the center is carried out for a while on the same axle. Therefore, an outer diameter is in the state which was put together, and the internal puncturing cell 3 is [ \*\*\*\*\* ] open for free passage [ rotating ]. For this reason, the volume of the structure 1 whole increases the contact nature of surface area thru/or a passage fluid, without changing, for example, in the case of catalyst support, the reaction efficiency over the passage fluid of fixed volume rises. If a fluid carries out RASEN rotation, in connection with it, disorder will arise with a flow, and, as for the passage style in a cell, the contacting efficiency to a cell wall will increase compared with a parallel straight-line style.

[0100]stair-like -- being, carrying out and setting in the puncturing cell 7 of in-a-completely-different-class angle gap arrangement -- the puncturing cell 3 -- a few -- \*\*\*\*\* -- the module 2 can be laminated like and the puncturing cell 7 which is open for free passage stair-like like drawing 3 (a) can be formed.

[0101]This stair-like structure is the increase method of surface area that the cross section was suitable for the square honeycomb shape ceramic module 2. In the module 2 with a cylindrical outside, especially the \*\*\*\*\* puncturing cell 8 is suitable.

[0102]Drawing 4 shows typically the cell wall 4 of the tabular module 2 laminated by shifting the phase of a puncturing cell in the honeycomb shape ceramic structure 1, and (a) is a top view of a cell puncturing side.

(b) is a side view and the arrow shows a part of flow of the fluid typically.

A solid line shows altogether the 1st step of cell wall 4a, and the cell wall 4b of the 2nd step of module has put in the break on account of the graphic display at the point (point which lap and is in sight) which intersects 4a in three dimensions. P1 and P2 show the 1st step and the 2nd step of puncturing cell pitch, respectively.

[0103]Drawing 5 is a top view of the cell puncturing side of the honeycomb shape ceramic structure 1.

Some cell walls of the module of the shape of a disk disk laminated by shifting the phase of the puncturing cell 4 are shown, and the module in which (a) differs in puncturing cell sectional shape, and (b) laminate a module with same puncturing cell sectional shape, respectively.

A solid line shows altogether the 1st step of cell wall 4a, and it shows the cell wall 4b of the 2nd step of module by the dotted line. The 1st step and the 2nd step of puncturing cell pitch are shifted to the radial direction and the circumferencial direction every half pitch, respectively. The numerals 5 are structure (module) outer walls, and the numerals 6 are structure (module) green sand cores. It is the structure the temperature of the fluid which passes the puncturing cell in a cross sectioned direction by the green sand core 6, and whose homogeneity of an ingredient increase.

[0104]Like drawing 4 and the honeycomb shape ceramic structure 1 of drawing 5, if it shifts half a pitch of puncturing cells at a time to every direction, or a radius and a circumferencial direction and laminates to it, respectively, The fluid which passed through the central part of the puncturing cell by the 1st step of module contacts in the 2nd step at the lattice point of a cell wall (3, the 4th step is the same), and a contact opportunity with the cell wall 4 of a fluid increases, and moreover, so that clearly [ in drawing 4 (b) ], Since the cross-section area of the fluid channel for every module does not change, there is little pressure loss of a fluid.

[0105]Thus, the cell wall surrounding a fluid channel, i.e., a puncturing cell open for free passage, can make not continuation but the fluid which passes a puncturing cell an approximately \*\*\*\*\* style, even if intermittent.

[0106]Mixing of a fluid which passed through a module peripheral part and the central part takes place, and temperature and an ingredient become uniform. Such a structure is suitable for chemical reaction apparatus, such as catalyst support, especially the catalyst support for exhaust gas removal.

[0107]moreover -- from the module same by rotating the center of said section for a module with same puncturing cell sectional shape as shown in drawing 5 (b) as an axis -- abbreviated - a fluid channel [ \*\*\*\*\* ] can be formed. However, module length, construction material, etc. of puncturing cell shaft orientations may differ from each other.

[0108]By the way, the cell wall (frame) 4 cannot receive destruction by prudence easily by being manufactured for every (every small part) module. It is hard to produce destruction by the unevenness of thermal expansion also at the time of sintering. For example, since extrusion molding can also make a cell wall thin and can raise the degree of cell like cell wall thickness 0.2mmt (possible up to about 0.1 to 0.3 mmt), and puncturing cell angle [ of 1.2 mm ] \*\*, the surface area in a puncturing cell has an effect of increasing with the total.

[0109]<Example 5> In using the honeycomb shape ceramic structure 1 as catalyst support especially, in order to aim at improvement in specific surface area and catalyst support power, alumina coating (gamma-alumina etc.) may be carried out to puncturing cell 3 wall.

[0110]After slurry covering (immersion, spraying, etc.), an alumina coating layer (Oba coat) is printed with prescribed temperature, and is performed, and adhesion of a carried catalyst is possible for it in the form where it included thru/or stuck to the coating layer itself, such as formation of a catalyst bed thru/or alumina. as an example -- catalyst beds (the precious metals, a base metal, etc.) -- honeycomb shape ceramic structure 1 base -- or it is preferably formed on the above-mentioned alumina coating layer of CVD, active metal solder, and solid phase (or liquid phase) diffused junction.

[0111]forming a gamma-alumina coating layer in a honeycomb shape ceramic structure base as that in which especially surface area increases and chemical reaction efficiency rises -- the catalyst 10 -- support . \*\*\*\*. There is no catalyst 10 as an independent layer of a catalyst, and invades into the particle crevice between porosity alumina coating layers, and is making the surface layer of the alumina layer in many cases.

[0112]<Example 6> this example explains the honeycomb shape ceramic structure 1 from which a function differs every module 2 and which made the catalyst support.

[0113]The kind of precious-metals system catalyst, a use, and an example of a carrier are shown in Table 6.

[0114]

[Table 6]

## 貴金属系触媒機能

種類	機能	担体
P t - R h 系	三元触媒 N O X還元、C O酸化 H C酸化	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
P t - P d 系	C O酸化、H C酸化	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
R u 系	N O X還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

[0115]The kind of base metal system catalyst, a use, and an example of a carrier are shown in Table 7.

[0116]

[Table 7]

卑金属系触媒機能

種類	機能	担体
Mn-Ce	NO還元  C除去	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Mn 5 %	脱臭	
Co 5%- (Mn-Ce) -1~60%-Ca		アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
La、Sr、 Ca、Ce、 Zn、Cu、 Nd、Mn、 Fe、	NO <sub>x</sub> 還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Cu <sub>2</sub> O (低温)	NO <sub>x</sub> 還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

[0117]As a polyfunctional catalyst, when R is carried out for a rare earth element and T (Mn, Fe, etc.) and alkaline-earth metals are D Carried out for a transition element (Mg, Ca, Sr, Ba, etc.), the catalyst which has the presentation of  $R_{1-x}D_xTO_3$  is also preferred without expensive precious metal elements. It is the range of  $x=0.1-0.6$  preferably, and is the  $x=0.5$  neighborhood still more preferably.

[0118]It is also preferred to use the  $Cu_2O$  catalyst acquired by doping  $Cu^+$  to zeolite (for example, ZSM type), and calcinating in  $N_2$  or CO atmosphere with the calcination temperature of about 800-1000 \*\* as a catalyst which removes NO<sub>x</sub> effectively. However, since ZSM type zeolite is expensive, it is also preferred to use natural mordenite in addition to this as zeolite.

[0119]As an example which made drawing 6 support the catalyst from which the above functions differ, especially, The exploded view of the honeycomb shape ceramic structure 1

which consists of the particulate (particulate matter) filter (PF) module 2a suitable when it uses as catalyst support for automobile exhaust (especially for diesels), heating element module 2b, the catalyst support module 2c, etc. is shown.

[0120]The module 2a is a module which is a particulate matter filter. Construction material is a raw material with preferred alumina bases (gamma-alumina etc.), zeolite (for example, TEKUTO aluminosilicate), etc.

A cordierite base may be sufficient.

Or the mixed base which mixed this etc. and increased the strong point of both base may be sufficient. Especially by this module, adsorption treatment of the solid carbide particles is carried out.

[0121]Module 2b is a heating element module.

It is the honeycomb shape ceramic structure which consists of TiC or  $B_4C$ , SiC, and MoSi.

The honeycomb shape structure which consists of the metal or the alloy of high resistance and high heat resistance may be sufficient. This module can also carry out calcination removal of the particles to which it generated heat by energization and the catalyst performance reservation at the time after start up of a heavy load was performed and which were adsorbed by said module 2a. It is also preferred to use this module as the metal module which uses molybdenum as the main ingredients.

[0122]The module 2c is an oxidation catalyst carrier.

It is a Pt-Pd system catalyst as an example.

It oxidizes, and CO, HC, etc. are detoxicated as  $CO_2$  or  $H_2O$ , and are removed.

[0123]The module 2d is a reduction catalyst carrier.

It is a Mn-Ce system catalyst as an example.

NO is returned and it detoxicates as  $N_2$ . Ru system may be used for this as an example.

[0124]The module 2e is a three way component catalyst carrier.

It is a Pt-Rh system catalyst as an example.

It oxidizes, and CO, HC, etc. are set to  $CO_2$  or  $H_2O$ , and  $NO_x$  is returned, and it detoxicates as  $N_2$ .

[0125]The modules 2d and 2e are further used as \*\*\*\* or other modules if needed. in the above-mentioned case, each module 2a, 2b, and 2c respond at necessity -- several [-fold / arbitrary ] -- \*\*\*\*\* -- things cannot be overemphasized. Even if arrangement sticks one by one, it can change if needed.

[0126]Since each module 2 can change and design an arrangement place by the operating temperature and the relative position of each catalyst to support, catalyst efficiency improves substantially as a whole.

[0127]According to the description (weight, density, specific surface area) of carbide particles,

the carbide particles of various gestalten can all be caught by cell puncturing 3 shape, cell sectional shape, a cell diameter, and changing the degree of porosity of a ceramic main body further.

[0128]The sectional view of said honeycomb shape ceramic module 2 which is one example of this invention is shown in <Example 7> drawing 7, and module length L of the cross sectioned direction of the puncturing cell 3 and especially module thickness T of puncturing cell shaft orientations are shown in it.

[0129]Like a graphic display, it is preferred for the structure of this invention to come to laminate the module of tabular [ comparatively flat ] or the shape of a disk. Because, especially, since it is thin, also in the heat strain, thickness T of puncturing cell shaft orientations has become [ the temperature gradient of this direction ] small small. A thin thing is easy to manufacture and T can manufacture the module 2 of a major diameter (L) easily. The major axis L of the transverse direction of the puncturing cell of a honeycomb shape ceramic module can manufacture a thing of 10 cm or more, and, specifically, a large-sized structure can be manufactured by laminating this. If there is L of 10 cm or more, the honeycomb shape ceramic structure of this invention is suitable also for the field which needs large-sized catalyst support for exhaust gas like a diesel rolling stock.

[0130]It is preferred that there is thickness T of 1 mm or more of the shaft orientations of a puncturing cell from a manufacturing reason, a crack of the cell wall 4 etc. decrease, and the yield improves.

[0131]If it expresses by modular thickness / major-axis ratio (T/L), it is still more preferred that T/L is 0.5 or less, and it is much more preferred that T/L is 0.25 or less. The structure of arbitrary sizes in laminating the module which has a relation of such T/L, divide in a manufacturing process (especially under honeycomb shaping and sintering) -- it being able to obtain without defects, such as a crack, arising and, When a thermal shock in use also absorbs a shock for every module, destruction can be prevented, and a mechanical shock can also be absorbed by an inter module, or a shock (thermal and mechanical) absorption layer (\*\*\*) can also be provided in an inter module, and impact absorption capacity improves further. By mixing an inorganic fiber as a module (structure) raw material, of course, a mechanical strength, toughness, and shock-resistant intensity of a thermal shock improve, and it is preferred.

[0132]And since thermal and mechanical shock absorptance improve because T/L is 0.5 or less and further 0.25 or less, and many modules can be laminated if the length of the puncturing cell shaft orientations of a structure is so the same that the upper T/L is small, The function in which many differ for every module can be made to be able to bear, or a gradient function can be made to have. Cell free passage-shaped design flexibility also increases.

[0133]An example of the composition at the time of actually using the honeycomb shape



ceramic structure of <Example 8> this invention for the engine system of a car as catalyst support is explained.

[0134]Honeycomb shape ceramic structure is fitted in the exhaust pipe (EGUZOSUTOPAIPU) which connects an exhaust gas discharge tube and an engine as catalyst support.

[0135]Since arbitrary large sized products can be easily manufactured by lamination and it has thermal shock resistance as uses other than automobile relations, it is suitable also for the catalytic reaction apparatus of the object for power generation, the diesel-power-plant gas catalyst for marine vessels, and the chemical processing plant. It can be used for a bioreactor etc. Since a catalyst function which is different to each module can be given, it is suitable also for the multistep reaction device (multi stage story catalyst device).

[0136]<Example 9> [0137]The honeycomb shape structure of this invention can be used as a ceramic metal composite-construction object combining a metallic material. For example, the peripheral part (field) of honeycomb shape ceramic structure can be covered with the metal plate-like object made from stainless steel, and intensity and toughness can be raised as a tubular body. Intensity and toughness can be raised also by making a peripheral face weld metal by plating etc., and forming a sheet like body.

[0138]Intensity and toughness can be raised by the structure of accommodating honeycomb shape ceramic structure in metal tubes (a tubular body, a tube-like object), such as stainless steel. Or it is good also as a structure which provides the honeycomb shape metal structure which has a cell in the peripheral part (field) of honeycomb shape ceramic structure, and raises the degree of impact absorption more.

[0139]

[Effect of the Invention]The honeycomb shape ceramic structure of this invention is enlargeable by modular lamination by being made of two or more modules (claims 1 and 2). moreover -- since it sinters for every module -- thin -- a \*\*\*\* cell wall and complicated cell shape can be realized easily.

[0140]Since the temperature gradient between tap holes decreases from input for every module when the puncturing cell axial distance of each module becomes short and there is a temperature gradient at a heat flow rate or structure both ends, the thermal shock of each module decreases and can provide a structure very strong against a thermal shock as the whole structure. Thermal expansion is absorbable by the joining section of an inter module.

[0141]By manufacturing for every module, at the time of honeycomb shaping and calcination, the honeycomb shape ceramic structure in which the improvement in the yield at the time of manufacture is possible can be provided so that defective generating of poor molding, a crack, a crack, etc. may decrease.

[0142]Since it is exchangeable, even if it damages or gets a certain module clogged for every module, only the module is exchangeable easily.

[0143]As mentioned above, it is strong to mechanical stress or a thermal shock, and since it has the above-mentioned advantage in a manufacturing process, large-sized honeycomb shape ceramic structure [ as / whose outer diameter of the cross sectioned direction of the puncturing cell of said honeycomb shape ceramic structure is 10 cm or more ] is obtained. Desirable forming processes other than an extrusion molding method can be used for the outside diameter size, and if it fabricates from the sheet like body containing especially organic textiles, 30 cm or more - 50 cm, and the thing of it that amounts to 1 m or more depending on the case will also become possible. The size of the shaft orientations of a puncturing cell is made for a long time to infinity as a matter of fact (above claim 1).

[0144]Like tabular or the shape of a disk, a modular gestalt is a thin thing relatively, especially, has an advantage in the above-mentioned manufacturing process, and can incorporate various gestalten and the module of a function in one structure (claim 2).

[0145]If it expresses by modular thickness / major-axis ratio ( $T/L$ ),  $L$  will specifically be that  $T/L$  is 0.5 or less in 10 cm or more, . The structure of arbitrary sizes should divide in a manufacturing process (especially under honeycomb shaping and sintering). It can obtain without defects, such as a crack, arising, and destruction can be prevented when a thermal shock in use also absorbs a shock for every module, A mechanical shock can also be absorbed by an inter module, or a shock (thermal and mechanical) absorption layer (\*\*) can also be provided in an inter module, and impact absorption capacity improves further. Since many modules can be laminated if the length of the puncturing cell shaft orientations of a structure is so the same that  $T/L$  is moreover small, the function in which many differ for every module can be made to be able to bear, or a gradient function can be made to have. Cell free passage-shaped design flexibility also increases. Thus, since the honeycomb shape ceramic structure of arbitrary sizes (the direction of  $T$ ) can obtain easily by a major diameter ( $L$ ), it excels especially as large-sized catalyst support as catalyst support for exhaust gas of a diesel rolling stock, the object for power generation, and the diesel power plant for marine vessels (claim 3).

[0146]For every module, in different module shape, for example, an outer diameter, length, and a puncturing cell, the degree of cell, cell wall thickness, the number of cells, the spacial configurations (tapered shape etc.) of a cell, construction material, etc. can be changed, and a variegated function of a different kind can be demonstrated as one structure (claim 4).

[0147]each module is laminated so that a cell may penetrate to shaft orientations (free passage), and the communicating hole of this penetrated cell can be formed the letter of zigzag thru/or in the shape of a curve (spiral -- stair-like). By this, the contact nature of the fluid which passes a cell, for example in the case of a catalyst device, and the catalyst currently supported by the cell wall can be increased, and it excels as a chemical reaction apparatus, for example, catalyst support, (claims 5 and 8).

[0148]concrete -- the cross section of a puncturing cell -- a circle and the same module -- the shape of the same axle -- rotation -- or -- laminating alternately -- said abbreviation -- a communicating hole [ \*\*\*\*\* ] can be formed easily and mass production nature is high (claim 6).

[0149]If an impact absorption member (shock absorbing material) is formed in the plane of composition of an inter module, or structure both ends and a module is joined, it will become honeycomb shape ceramic structure strong against mechanical stress (it pulls and compresses) and heat stress (claim 7).

[0150]Since specific surface area is large since it has honeycomb structure, and it has a modular structure strong also against a thermal shock, the structure of this invention is suitable as a catalytic reaction apparatus (claim 8).

[0151]A different function for every module can be given to shaft orientations as an advantage of modularization. For example, each module which supports the optimal catalyst for business, such as particle adsorption, HC, CO, and NO<sub>x</sub>, can be combined, and a compound function can be demonstrated by one structure. Such composition is dramatically excellent as catalyst support for automobile exhaust of which the catalysis from which a thermal shock, mechanical stress, and a kind differ is required (claims 9, 10, and 11).

[0152]By combining the module which consists of quality of ceramics, The particle diameter to which it sticks with a module when using a different function, for example, a dust exhausting device, Density etc. can be changed, the module which consists of the quality of ceramics of high intensity can be used especially for structure both ends etc., and it can be considered as the structure which has a gradient function in the shaft orientations of a puncturing cell (claim 12).

[0153]By calcinating organic textiles as a raw material and sintering a structure, Organic textiles at the time of sintering than the micropore of the angstrom order which the quality of ceramics has by being burned down, [ larger ] The sintered compact which consists of a porous body which has a hole of micrometer order can be manufactured, surface area becomes large, it is suitable for the diesel-particulate filter of a car, and heavy loads, such as a diesel engine, can also be borne further. For example, also in a chemical reaction apparatus, a reaction surface product can be extended and reaction efficiency improves (claim 13).

[0154]It is not burned down by the amount of inorganic fiber after calcination, but since the honeycomb shape ceramic structure calcinated from a ceramic raw material and the raw material which uses an inorganic fiber as the main ingredients has the strong support power of the quality of ceramics by a fiber, its intensity and toughness of a structure improve (claim 14).

[0155]The honeycomb shape ceramic structure wrapped in the sheet like body or tubular body which the peripheral face of honeycomb shape ceramic structure becomes from metal can raise intensity and toughness (claim 15).

[0156]Although uses other than the catalyst support for automobile exhaust have flue gas treatment apparatus, such as a bioreactor, a water purifier, a wastewater purge and a factory, plant, a marine vessel besides a chemical reaction and the catalyst support for decomposition, etc., it is not limited to these but there is a still larger use.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Drawing 1 is the honeycomb shape ceramic structure 1 of the example of this invention, and (a) shows the strabism penetration figure of the honeycomb shape ceramic structure 1, and especially the puncturing cell 3 the strabism penetration figure of a honeycomb shape ceramic module and whose (c of (b)) are the sectional views of the direction of c-c' of (a).

[Drawing 2]Drawing 2 is shown and the manufacturing method of the ceramic raw material sheet used as honeycomb shape ceramic structure and its raw material (a), The manufacturing method of the honeycomb shape ceramic structure according [ the manufacturing method of the honeycomb shape ceramic structure by the pipe banding-together method and (b) ] to a press-die omission method etc. and (c) are the manufacturing methods of the ceramic raw material sheet by roll diffusion bonding.

[Drawing 3]Drawing 3 is a strabism fragmentary sectional view of the honeycomb shape ceramic structure 1.

(a) shows the three-dimensional structure of the puncturing cell 3 formed stair-like, and (b) shows the three-dimensional structure of the puncturing cell 3 formed \*\*\*\*\*.

[Drawing 4]Drawing 4 shows typically the cell wall 4 of the tabular module 2 laminated by shifting the phase of a puncturing cell in the honeycomb shape ceramic structure 1, and (a) is a top view of a cell puncturing side.

(b) is a side view and the arrow shows a part of flow of the fluid typically.

[Drawing 5]Drawing 5 is a top view of the cell puncturing side of the honeycomb shape ceramic structure 1.

Some cell walls of the module of the shape of a disk disk laminated by shifting the phase of the

puncturing cell 4 are shown, and the module in which (a) differs in puncturing cell sectional shape, and (b) laminate a module with same puncturing cell sectional shape, respectively. The 1st step of cell wall 4a shows some cell walls of the module of the shape of a disk disk laminated by shifting the phase of the real puncturing cell 4 altogether. A solid line shows altogether the 1st step of cell wall 4a, and it shows the cell wall 4b of the 2nd step of module by the dotted line.

[Drawing 6]As a laminated example which made the honeycomb shape ceramic module 2 which is one example of this invention support the catalyst from which a function differs to drawing 6, The exploded view of the particulate (particulate matter) filter (PF) module 2a, heating element module 2b, the catalyst support modules 2c, 2d, and 2e, and the honeycomb shape [ \*\* and others ] ceramic structure 1 is shown.

[Drawing 7]The sectional view of said honeycomb shape ceramic module 2 which is one example of this invention is shown in drawing 7, and module length L of the cross sectioned direction of the puncturing cell 3 and especially module thickness T of puncturing cell shaft orientations are shown in it.

[Description of Notations]

- 1 Honeycomb shape ceramic structure
- 2 Honeycomb shape ceramic module
- 3 Puncturing cell
- 4 Cell wall (cell frame)

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12460

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3	Z		
B 0 1 D 53/86				
B 0 1 J 35/04	3 0 1	J		
F 0 1 N 3/28	3 0 1	G		

B 0 1 D 53/ 36 C  
審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-162893

(22) 出願日 平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 594060048

山本 修

愛知県犬山市字大門4の1

(71) 出願人 594066110

株式会社富士エンタープライズ

愛知県犬山市大字羽黒字古市場38番地

(71) 出願人 591221813

丸美陶料株式会社

岐阜県土岐市鶴里町柿野505番地の1

(72) 発明者 山本 修

愛知県犬山市字大門4の1

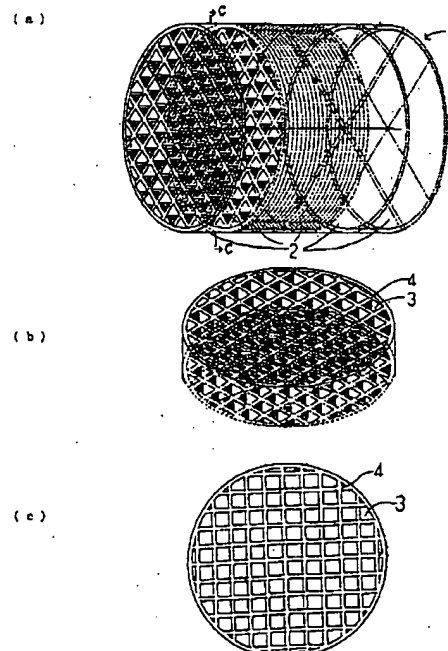
(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 ハニカム状セラミック構造体

(57) 【要約】

【目的】熱衝撃に強く、任意の寸法に構成でき、大型にもできるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。その用途として、例えば具体的には触媒効率の高い触媒担体、化学反应用触媒担体、排ガス処理装置、バイオリアクター、排水浄化装置、飲料水浄化装置、特に自動車用排ガス触媒担体として使用可能なものを提供する。

【構成】所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体。

【請求項2】前記ハニカム状セラミックモジュールが、板状又はディスク状であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項3】前記ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10cm以上、開孔セルの軸方向の厚み $T$ が1mm以上、厚み／長径比の $T/L$ が0.5以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項4】前記ハニカム状セラミックモジュールの少なくとも一つが、他のモジュールと、異なる形態であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項5】前記連通している開孔セルが、略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項6】前記各ハニカム状セラミックモジュールの開孔セル横断面が円形かつ互いに同一で、前記各ハニカム状セラミックモジュールを、前記開孔セル横断面の中心を軸として互いに回転あるいは互い違いに積層して、前記連通している開孔セルが、略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項7】前記ハニカム状セラミックモジュールの間又は／及びハニカム状セラミック構造体の端面に、少なくとも一つの機械的又は／及び熱的応力を吸収するように、開孔セルを有する衝撃吸収用層材が配設されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項8】前記ハニカム状セラミック構造体が、触媒担体であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項9】前記ハニカム状セラミックモジュールの少なくとも一つが、他のモジュールと、異なる触媒を担持していることを特徴とする請求項8に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項10】前記各ハニカム状セラミックモジュールが、酸化触媒担体、還元触媒担体及び微粒子吸着性多孔質の一種以上であることを特徴とする請求項8又は9に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項11】前記ハニカム状セラミック構造体が、自動車排ガス用触媒担体であることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項12】前記ハニカム状セラミックモジュールの

少なくとも一つが、他のモジュールと、異なるセラミック質よりなることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項13】セラミック原料と有機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項14】セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項15】前記ハニカム状セラミック構造体の外面が金属からなるシート状体膜あるいは管状体で包まれていることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハニカム状セラミック構造体に関して、特に耐熱衝撃に優れ、触媒担体としての使用に適している。圧力損失が少ないことが大きな特長であり、エンジン等の馬力損失が少ない。また、構造上消音効果が大きく、環境面にも優れている。

【0002】

【従来の技術】ハニカム状セラミック構造体は、比表面積が大きく、貫通孔を通し流体を流動させることができるため、自動車用触媒担体（排ガス浄化装置）や化学反応触媒担体として使用されてきた。

【0003】とりわけ耐熱衝撃性の強い材質、組織が要求される自動車用触媒担体の分野では、コーディエライトを押出成形によって結晶配向させてハニカム状セラミック構造体としていた。

【0004】ハニカム状セラミック構造体及び製造方法としては、押出成形の他に、特開昭48-66112号では、平板なセラミックシート（セラミック素材シート）を凹凸加工し、凹凸シートをセル（凹凸部）の周方向（断面がハニカムをなす面に平行な方向）に積層又は巻き込んで焼成し、開孔セルを備えるハニカム状セラミック構造体としていた。

【0005】また、同じく特開昭48-66112号では、断面がハニカムを成す面に平行な方向で、開孔セルを形成する長い管状のパイプを複数、平板なセラミックシート（セラミック素材シート）に巻き込んで焼成し、開孔セルを備えるハニカム状セラミック構造体としていた。

【0006】特開昭57-179060号においては、外部に通じる多数の内部連通空間を形成する3次元網目構造を有する多孔質セラミック構造体において、可塑性を有する状態で前記構造体の両端よりロッドによって、単独及び相互に構造体を貫通しない穴をあけて、この穴と3次元網目構造により開孔（連通）セルを有するセラミック構造体を製造していた。

【0007】



【発明が解決しようとする課題】しかしながら、押出成形では、得られる構造体の大きさに限界があった。例えば開孔セルの軸方向に肉厚な構造は成形材料の流動性が低下するために押出成形が困難であり、また大きな直径の構造体を得るためには併せて金型も大きくしなければならなかった。実際、10～15cmの外径が限度であった。

【0008】さらに、押出成形装置の設備投資金額が大きく、成形製品の歩留まりが悪く、原料ロスが多いという問題点を抱えていた。

【0009】また、使用時開孔セルの軸方向に長い(肉厚)構造は、例えば自動車用排ガス用触媒担体として用いる場合には、特に始動時、局所的に急激な温度上昇が生じ、特に排ガス入口と出口では大きな温度差が生じ、熱衝撃が大きかった。そのため、構造体の大きさに制限があった。

【0010】また、製造工程中、所定の可塑性を有する状態でのハニカム構造形成工程では、自己保持力の限界や成形圧力により、さらにセラミック焼結時にも、大径または長径の構造体は熱応力によりひび、割れ又は破壊が生じ易く、しかも大きな焼成収縮による変形による製品歩留まりの低下のため、大型のハニカム状セラミック構造体を製造することは困難であった。

【0011】また、触媒担体としても従来のハニカム状セラミック構造体は、全体が一つの構造体よりなっているので、異なる触媒を担持することは困難であり、そのためには部分的なマスキング等の複雑な工程を必要としていた。

【0012】特に、自動車排ガス用触媒担体は、性質の異なる機能(酸化、還元、及び微粒子吸着)を果たす必要がある。そのため例えば3元(3way)触媒を用いて、しかもエンジンの燃焼条件や触媒担体の温度を精密に制御しなければ、所定の排ガス除去性能を発揮しなかった。しかし、始動時や高負荷時、又は外部気温によって前記の条件は変化するので、あらゆる運転条件で全ての種類の有害物質を除去することは、所定の技術的、空間的、時間的及びコスト的制限の下では実際的には不可能であった。特にディーゼル機関、しかも大型エンジン用の排気ガス浄化装置に関しては、現在でもその技術的解決の目的は立っていないが、その解決は環境保全上、緊急の課題となっている。

【0013】本発明は第1に、熱衝撃に強く、任意の寸法に構成でき、大型にもできるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。その用途として、例えば具体的には触媒効率の高い触媒担体、化学反应用触媒担体、排ガス処理装置、バイオリアクター、排水浄化装置、飲料水浄化装置、特に自動車用排ガス触媒担体として使用可能なものを提供することを目的とする。

【0014】本発明は第2に、一つの構造体中に複数の機能を備えさせることを課題とする。

【0015】本発明は第3に、触媒反応等の化学反応効率、又は熱交換効率が高い開孔セル構造、又は原料から焼成されるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。

【0016】本発明は第4に、ハニカム成形時及び焼成時に、割れやひび等の欠陥発生が減少するような、即ち製造時の歩留まり向上が可能なハニカム状セラミック構造体の構造を提供することを課題とする。本発明は第5に、大型バス、大型トラック、鉄道、発電、船舶等のディーゼル機関にも、特に大型エンジンにも適用可能な排気が浄化装置に用いるためのハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的、課題の少なくとも一つを達成するものであり、本発明の第1の視点においては、所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体である(請求項1)。

【0018】所定の開孔セルとは、開孔セルの数、開孔径、開孔セル断面方向面積あたりの開孔面積、セル壁とセルの長さ又は面積の比、さらに開孔セルの軸方向の形態がラセン状、ジグザク状、階段状、テーパ状などの立体的形態が異なるものを含む。

【0019】所定厚みのモジュールとは、厚さの異なるモジュールを積層する場合を含む。

【0020】

【好適な手段】第2の好適な手段は、前記ハニカム状セラミックモジュールが、板状又はディスク状であることを特徴とする第1の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である(請求項2)。

【0021】第3の好適な手段は、大型で薄厚なハニカム状セラミック構造体であり、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径Lが10cm以上、開孔セルの軸方向の厚みTが1mm以上、厚み/長径比のT/Lが0.5以下であることを特徴とする第1又第2の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である(請求項3)。

【0022】第4の好適な手段は、他のモジュールとは、モジュールの開孔セルの軸方向の厚さ、モジュールの外径、開孔セルの形態等において異なるモジュールを有する第1～3の手段のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体であるハニカム状セラミック構造体である(請求項4)。

【0023】第5の好適な手段は、連通する開孔セルが略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする第1～4のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である(請求項5)。略ラセン状とは、階段

状、又はジクザク状に流路が形成されている場合を含む。また、連通する開孔セルを通過する流体が略ラセン状の流れを形成すればよく、必ずしも連通する開孔セル自体が略ラセン状である必要はない。

【0024】第6の好適な手段は、開孔セル断面形状が円で互いに同一なハニカム状セラミックモジュールを同軸上で開孔セル断面の周方向に回転あるいは互い違いに積層して、連通する開孔セルが略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする第1～5のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項6）。

【0025】第7の好適な手段は、モジュール間又は構造体端部に、衝撃吸収用層材を結合させたことを特徴とする第1～6のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である。結合の方法は、例えば、浸漬、吹付、溶着、溶接、接着、焼成、嵌合等である。衝撃吸収層材は、板ばね、皿ばね、コイルばね、ゴム等の通常の弾性部材の他、上記バネ形状、平板状（層状）、又はブロック形状等の金属、半金属（シリコン等）、又は合金でもよい（請求項7）。

【0026】第8の好適な手段は、本発明の構造体を触媒担体とすることを特徴とする第1～7のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項8）。

【0027】第9の好適な手段は、あるモジュールが他のモジュールと異なる触媒を担持して、異なる機能を発揮することを特徴とする第8の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項9）。

【0028】第10の好適な手段は、第9の手段において、特に、酸化、還元、及び微粒子吸着及び分解作用を仲介する各触媒が、少なくとも1種類は構造体を成すモジュール中に担持されていることを特徴とする第8又は9の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項9）。なお、上記三作用をすべて行なうような、例えば3元触媒担体であるモジュールも、本手段の範囲に含まれる。

【0029】第11の好適な手段は、特に熱衝撃及び機械的衝撃の激しい自動車排ガス用触媒担体であることを特徴とする第8～10のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項11）。

【0030】第12の好適な手段は、モジュールが異なるセラミック質よりなることを特徴とする第1～11のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項12）。例えば、コーディエライトとアルミナである。さらに、同一成分でも、組織又は結晶構造が異なる場合も含む。

【0031】第13の好適な手段は、焼成された構造体の原料がセラミックと有機質繊維を主成分とすることを特徴とする第1～12のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項13）。有機質繊

維は焼成時に焼失して、有機質繊維の種類・形態及び焼成条件（温度、雰囲気）に応じた所定の多孔質を形成する。

【0032】第14の好適な手段は、セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする第1～13のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項14）。

【0033】第15の好適な手段は、ハニカム状セラミック構造体の外周面が金属からなるシート状体あるいは管状体で包まれていることを特徴とする第1～14のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項15）。シート状体あるいは管状体とは、例えばメッキ等により形成されるマイクロメータ以下の厚さの薄膜（シート状体）から、例えば金属板をハニカム状セラミック構造体に円筒形に巻くことにより数センチオーダの厚さに形成されるシート状体あるいは管状体までを含む。さらに、金属性の管状体（筒状体）にハニカム状セラミック構造体を嵌装、収容する場合を含む。また、金属からなる管状体がハニカム構造であってもよい。膜あるいは管状体をなす金属材料としては、ステンレス等の耐熱、耐食性のある材料が好ましい。

【0034】

【作用】本発明のハニカム状セラミック構造体は、複数のハニカム状セラミックモジュールからなることを、第1の特徴とする。セラミックは、高硬度、高融点等の優れた特徴を有するが、一方で脆性材料であり、特に熱衝撃（急激な温度変化や熱勾配）がある場合には、特殊な材質、製造方法でなければセラミックを使用することは困難であった。

【0035】例えば、自動車の排ガス用触媒担体には、結晶の特定方向に非常に熱膨張係数の小さいコーディエライトを押出成形に結晶方向を一方に配向させて製品化している。

【0036】しかし、このような触媒担体でも、排ガス入口と出口との温度差による熱衝撃等の問題により担体の大型化、セル壁の薄肉化（セル度の向上）には限度があり、十分な機械的強度を得ることができなかった。また、製造工程（押出成形等）の観点からも、大型化（特に、セル軸方向に長大な構造）すれば成形材料の流動性や結晶配向性が悪くなり、さらに、セル厚の薄肉化（セル度の向上）も成形材料の流動性の悪化や脱型時のセル枠の破壊変形等の原因となり実用化が困難であった。

【0037】さらに、押出成形機等の設備に掛かる初期投資が極めて大きい。

【0038】しかし、触媒効率及び性能を上げるためには、触媒担体の大型化、あるいはセル厚の薄肉化によって担体の表面積を広げることが必要となってくる。まして、近年公害防止のために自動車の排ガス規制は一層厳しくなり、平成2、4年には夫々小型、中型のディーゼル車の窒素酸化物の規制強化、また平成6、7年には夫

タディーゼル重畳車、中量・重量ガソリントラック・バスについて窒素酸化物の規制強化が行なわれる。これらの車種は、いずれも大排気量であり、このような規制をクリアするには、優れた触媒担体の開発が急務となっている。

【0039】本発明のハニカム状セラミック構造体は、大型化、セル厚の薄肉化が可能であり、上記の排ガス規制強化に対応して公害防止に貢献するに大なる自動車用触媒担体として最適なものである。

【0040】即ち、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールから構成されていることによって、熱衝撃を吸収する構造を有するハニカム状セラミック構造体である。

【0041】構造体が一体ではなく、複数のモジュールからできていることによって、各モジュールのセル軸方向距離が短くなり、各モジュールにおいて排ガス流れ方向に対しての流入口から流出口間の温度差が減少するので、個々のモジュールの熱衝撃は減少する。また、開孔セル半径方向（断面方向）の熱衝撃も減少する。

【0042】このような、開孔セルの横断方向の長径が大きくかつ開孔セルの軸方向に薄いモジュールからなるハニカム状セラミック構造体は、従来のような一体に形成され同外形の（開孔セルの横断方向の長径が大きくかつ開孔セルの軸方向に厚い）構造体に比べて、各モジュール当たりの温度差（熱衝撃度）が小さく、熱衝撃による歪によって割れる可能性が殆どない。

【0043】また、長径が大きくかつ厚い構造体を一体で成形、焼結することは、成形時の構造保持力の小ささ、及び焼結時の収縮歪等により割れ、ひび等の成形・焼結不良が発生するため、歩留まりが低下し実用化ができなかった。

【0044】しかし、本発明のモジュールからなる構造体は、使用目的・用途に応じて任意の大きさに製造可能であり（特にセル軸方向の厚さが任意に選択可能）、上記のような成形又は焼結時の製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用を示す構造体である。

【0045】特に、大径、全体として分厚い構造体の場合に、モジュール構造体を用いれば上記製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用が有効である。

【0046】典型的には大略板状ないしディスク状とするが、本発明のハニカム状セラミック構造体を形成するモジュールは、好ましくはハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10 cm以上、又は開孔セルの軸方向の厚み $T$ が0.3～1 cm、又は厚み/長径比の $T/L$ が0.5以下であるハニカム状セラミック構造体である。このようなモジュールからなる構造体は、上記のような成形又は焼結時の製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用を示す。

【0047】また、構造体をなすモジュールの好ましい

形態の1つは、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10 cm以上、開孔セルの軸方向の厚み $T$ が1 mm以上、厚み/長径比の $T/L$ が0.5以下であるハニカム状セラミック構造体である。

【0048】さらに、構造体をなすモジュールのより好ましい形態の1つは、ハニカム状セラミックモジュールの厚み/長径比の $T/L$ が1/10以下、さらに好ましくは $T/L$ が1/50～1/100以下であるハニカム状セラミック構造体である。

【0049】このような相対的に薄厚のモジュールを多数積層することによって、従来成形・焼成不良等により実現できなかった大きさの構造体を形成することができる。また、異種、多種の機能・形態を備えるモジュールを多数積層して、1つの構造体中で様々な機能を発揮させることができる。

【0050】また、本発明では、モジュール間の接合部分で熱膨張を吸収することができる。即ち、一つにはモジュール間の接合面に緩衝材を設けてモジュールを接合することができる。

【0051】二つには、複数のモジュールからなる構造体において、モジュール間又は/及び構造体の両端に緩衝材を配設し、例えば自動車排ガス用触媒担体の場合にはエンジンのエグゾーストマニホールドから排ガス出口管間のエグゾーストパイプに製缶する。

【0052】このように、モジュールからなる構造体は、熱衝撃の吸収度が非常に大きいので、従来は熱膨張の極めて小さいコーディエライトの母体に表面積の大きいアルミナをコーティングしていたが、母体自体にアルミナ等の比較的熱膨張係数（ $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）の大きい素材でも使用することが本発明により可能となった。アルミナは強度が高いという利点もあり、このように、種々の優れた特性をもつセラミック原料のハニカム状セラミック構造体への適用可能性を、本発明によって広げることができる。

【0053】また、各モジュールはセルが軸方向に貫通（連通）するように積層される。この貫通したセルの連通孔は、直線的又は/及び孔を画成するセル壁が連続的である必要はない。曲線状ないしラセン状、階段状、又はジグザク状に形成される構造、あるいは流体の分割・再合流、その繰返しを行うような構造は、通気時のガスとの接触する機会を多くすることができて好ましく、またセル壁が断続的でもセルを通過する流体が略ラセン状流となり、流体の圧力損失が少なくなるような構造も好ましく、これらが自由に選択できることが本発明の構造体のモジュール化の大きな利点である。

【0054】本発明によれば、各モジュールを軸中心に少しずつ回転させて（角度を変えて）、あるいは互いに接合させることによって、ラセン状の連通孔を簡単に形成できる。

【0055】また、セル肉幅を少しずつ変化させること

により、又は同一セル断面形状のモジュールでも、このモジュール同士をずらして複数結合させることによって、階段状の連通孔が形成できる。

【0056】さらに、モジュール化の利点として、軸方向に各モジュール毎に異なる機能を与えることができる。例えば、微粒子吸着、HC、CO、NO<sub>x</sub>等用に最適の触媒を担持する各モジュールを組み合わせることができる。従来は、一体型であるので、セル内部に、成形後に異なったコーティング層を設けることは困難であり、またセル断面方向に機能の異なるセル管を結束する構造も考えられるが、この構造では、各セルは軸方向に対して1種類の目的物にしか作用（吸収、吸着）しないので、大変性能が劣ってしまう。

【0057】これによって、例えば交換時にも特に詰まり易い微粒子吸着用のモジュールだけを交換することができる。

【0058】本発明のハニカム状セラミック構造体は、上述の特徴により、自動車排ガス用触媒担体をして、ガソリンエンジンに止まらず、ディーゼルエンジン用、しかも大型エンジン用にも用いることができる。さらに、自動車排ガス用触媒担体以外の代表的用途には、各種化学反応における触媒担体、バイオリアクタ、工場や発電所等の排ガス処理装置、浄水器、排水浄化装置等があるが、本発明のハニカム状セラミック構造体の用途はこれらに限定されない。

【0059】

【実施例】

<実施例1>図1に基づいて、本発明のハニカム状セラミック構造体1の構造の一実施例の概略を説明する。 \*

コーディエライト素地の組成（重量割合）と焼成温度

カオリン	滑石	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	PbSiO <sub>3</sub>	焼成温度 (℃)	吸水率 (%)
76.0	25.0			10.0	10.0	1,288	0.2
72.3	21.9		5.4			1,343	2.2
67.9	14.7		17.4			1,288	13.4
41.0	44.0	15.0				1,316	9.1
41.0	44.0	15.0		10.0		1,288	1.5
41.0	44.0	15.0			10.0	1,288	0.0

【0065】続いて、表2に、セラミック原料とバインダの種類と重量割合の関係の一例を示す。なお、これらの原料等は他の製造方法においても用いられる。

\* (a) は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視透過図であり、(b) はディスク状のハニカム状セラミックモジュールの斜視透過図、(c) は(a)のc-c'方向の断面図であり開孔セル3及びセル壁4を特に示す。

【0060】即ち、セル壁4に仕切られ多数の開孔セル3がある（図1(c)）。このような断面形状の開孔セル3を有するハニカム状セラミックモジュール2（図1(b)）が複数（図では5個）積層されている（図1(a)）。また、各モジュール2の開孔セル3が連通するように積層されている。

【0061】<実施例2>本発明のハニカム状セラミックモジュール2の製造方法を幾つか説明する。但し、本発明のモジュールは本実施例記載の製造方法に限られるものではない。

【0062】一つは、押出成形である。セラミック粉末とバインダを加えて混練したもの（坏土）を、開孔セルの断面形状に対応する成形用ダイスを通して押し出してハニカム状成形体を得る方法である。成形用ダイスは、坏土を送入する円筒状の送入口と成形体（セル）部を形成するマトリックス状のスリットからなっている。従来の自動車排ガス用触媒担体はこの押出法によってコーディエライトを結晶配向させて製造されている（図示は略す）。

【0063】表1に、コーディエライト素地の組成（重量割合）と焼成温度の関係の一例を示す。なお、これらの原料等は他の製造方法においても用いられる。

【0064】

【表1】

【0066】

【表2】

セラミック原料とバインダの重量割合 (wt %)

セラミック原料	バインダ	その他
コーディエライト80、 アパタイト80、 アルミナ80	未加硫天然ゴム 10 未加硫スチレンゴム 10	
コーディエライト 80～95 アパタイト80、 アルミナ80	有機質繊維 5～20	
コーディエライト アパタイト アルミナ (組成は右記各組成残 部)	※リアクリル系樹脂 1～10、小麦粉 5～40、 ペクチン 0.3～10、ビオポリマー 0.1～5、 キシランカラム+ローストビニルカラム 0.2～10 メチルセルロース 0.1～10、カルボキシメチルセルロース 0.1～ 10、グアーガム 0.1～10、その他寒天、カ ラーゲナン、カゼイン、豆乳蛋白等	

【0067】これらの、セラミック原料に置換若しくは混合してワラストナイトを使用すれば、機械的強度、耐衝撃強度を増大させることができ好ましく、より好ましくは5～60wt%のワラストナイトである。

【0068】二つは、カレンダーリング(コルゲート)法である。成形助剤によって可塑性を調整した坯土をコルゲート加工又はエンボス加工によって、波状または凹凸シートして、単独で又は平板状シートを巻す(簾)にして、同心円状に巻き上げることによりハニカム構造を形成するものである(図示は略す)。

【0069】三つは、図2(a)の模式工程図で示するようなパイプ結束法である。押出成形により筒状体22とするか、又は可撓性を有するセラミック素材シートを筒状体22に丸め、この筒状体を複数結合して平板状のセラミック素材シート24で包込み、開孔セル断面で切断して焼成し、ハニカム状セラミックモジュール2を形成するものである。なお、前記切断なしでそのままハニカム状セラミックモジュール2の構造を得ることができる。

【0070】四つは、図2(b)の模式工程図に示するようなセラミック素材穴開きシート30の積層工程を含む。即ち、坯土を原料とするバルク材(板状体)ないし素材シートにプレス等により多数の穴を開けて、開孔セルを有するハニカム構造を得る方法である。穴開けは、レーザ加工によってもよい。なお、比較的厚いシート状体(ブロック体、板状体)に一度で穴開けをすることもできるし、比較的薄いシート状体(セラミック紙等)に穴開けをするか、あるいは、予め穴の開いたシート状体を抄紙等により製造して、それらの穴開きシートを積層して、焼成することでハニカム状の構造体を得ることが

できる。

【0071】特に、好適な製造方法として、セラミック原料と有機質繊維からなる混合物(坯土等)からセラミック素材シートを作り、それを材料としてハニカム構造体を製造する方法がある。

【0072】例えば、図2(c)に示するようなロール法その他、通常の湿式抄紙法、ドクターブレイド法、又はプレス法により、セラミックを含む坯土又はセラミック及びバインダを含む混合物のシート状化ができる。

30 【0073】図2(c)に示するようなロール法においては、セラミックとバインダの混合体20及び有機質シート21を、加圧ロール25により圧縮してシート状化し、さらに加熱ロール26で乾燥成形して、セラミック素材シート24を製造できる。

【0074】また、湿式又は乾式プレスにより有機質繊維とセラミック原料の混合物をバルク化して、分厚いシート状体(ブロック状体)としてプレス型抜きを行ない開孔セルを有するハニカム構造を得ることもできる(図示は略す)。

40 【0075】このような方法で得られたセラミック素材シートは、可撓性、形態保持力に優れており、本発明のハニカム状セラミックモジュールの1つの製造方法の例である、上記4つの方法で使用される原料として適したセラミックシートである。

【0076】表3に、セラミック原料と有機質繊維の種類、重量比の一例を示す。なお、アルミナを含有すれば特に高強度の構造体が製造できる。これらは、種々のセラミック素材シート及びセラミック構造体の製造原料となる。

50 【0077】

【表3】

ハニカム状セラミック構造体の原料

強度／	セラミック原料（坯土） セラミック成分中の重量比				有機質繊維 （バルブ質） 重量比
	アルミナ	珪石	長石	粘土類	マニラ麻、古紙
高強度	30	0	30	40	坯土9.5に対し 0.5
	15～45	0	5～	40～50	坯土9.5に対し 0.5
一般 強度	0	30	30	40	坯土9に対し 0.5～2
その他	コーディエライト、チタン酸アルミ、ムライト、ステアタイト、リチア系低熱膨張磁器、陶磁器坯土、モルデナイト等のゼオライト鉱物、アパタイト、ワラストナイト及びその他のケイ酸カルシウムあるいはケイ酸マグネシウム				坯土9に対し 0.5～2

【0078】ここで、表2の場合と同様に、表3において、これらのセラミック原料に置換若しくは混合してワラストナイトを使用すれば、機械的強度、耐衝撃強度を増大させることができ好ましく、より好ましくは5～60wt%のワラストナイトである。

【0079】有機質繊維とセラミック原料から製造されるハニカム構造体は、焼成前のハニカム構造を形成する際に、有機質繊維のセラミック粒子（粉末）に対する担持力により可撓性及び形態保持力に優れており複雑なセル形状を有するハニカム構造体の製造に特に適している。

【0080】また、焼成後に有機質繊維が焼失してセラミック質の母体が多孔質となり、表面積が増大して特に

触媒担体として好ましい。

【0081】なお、以上の方法で製造されたハニカム状セラミック構造体は焼成されて、多孔質な焼結体となる。焼成温度は、材質、用途によって異なる。例えば、コーディエライトの場合の種々の焼成条件は、表1に既に示した通りである。

【0082】表4に以上のハニカム状セラミックモジュール（構造体）に係る製造方法の使用原料となるセラミック原料及びバインダ（有機質繊維を含む）の一例を示す。

【0083】

【表4】

セラミック原料（坯土）	バインダ
滑石、珪目粘土、カオリン、 アルミナ、珪石、長石、粘土、 解膠剤（水ガラス等） アバタイト、コーディエライト 、チタン酸アルミ、リチア系低 熱膨張磁器あるいは陶器坯土、 ムライト、ステアタイト、モル デナイト等のゼオライト、ワラ ストナイト、パイロフェライト	有機質繊維（パルプ質）： （天然）マニラ麻、黄麻、木綿、 絹、パルプ （人工） ナイロン、ビニロン、ポリエ ステル、人絹、アクリル 古紙、不織布  その他：天然ゴム、スチレンゴ ム、ポリビニルアルコール
金属粉末、 h-BN	

【0084】表5に、ニューセラミック原料の一例を示す。このニューセラミックも本発明に係るモジュール（構造体）の材料となりうる。また、上記セラミック素材シートの原料の一部として有機質繊維を使用したか、無機質繊維も本発明の構造体の原料となり、無機質繊維のみあるいは有機質繊維と混合して原料として用いるこ

＊とができる。特に、無機質繊維（セラミック繊維）を用いれば、これは焼成時に焼失しないのでモジュール（構造体）の靱性強化になり好ましい。

【0085】

【表5】

ニューセラミック

坯土	繊維
酸化物系：アルミナ、コージライト、ジルコニア、マグネシア、ケイ酸塩、アバタイト 非酸化物系：炭素、炭化ケイ素、窒化アルミ、窒化チタン、窒化珪素、h-BN	ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、アルミナシリケート繊維、シリカ・アルミナ・ジルコニア繊維、ガラス長繊維、ガラス短繊維、アルミナ繊維、ムライト繊維、ワラストナイト繊維、ケイ酸カルシウム繊維
金属粉末	ウイスカ：Al-SiC ：Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC ：Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC ：ZrO <sub>2</sub> -SiC
上記の他の金属酸化物及び／又は金属窒化物	

【0086】なお、表4及び表5に例示したセラミック素材シートの原料（坯土、バインダ（有機質繊維等））といゆるニューセラミック原料（坯土、セラミック繊維等）は、目的・用途に応じて種々の組成で調合される。

【0087】さらに、焼成前にセラミック成分を含む泥漿でハニカム状セラミックモジュール（構造体）を被覆（吹き付け、塗布、浸漬等）してもよい。これによって気孔率、比表面積を調整できる。また、焼成後に上記泥漿で被覆してさらに焼成してもよく、比較的強度が増す。特に、アルミナ成分を含む泥漿で被覆、焼成すれば、高強度になる。

【0088】＜実施例3＞ハニカム状セラミックモジュール2を、その開孔セル3が連通するように複数積層してハニカム状セラミック構造体1を製造する方法について説明する。なお、本実施例においては、モジュール2の形状は断面が円形のディスク状体（板状体）である。だが、これに限られない。断面形状は、四角形、五角形、六角形等の多角形、楕円、半円、扇型のような略円形、また不定形等がある。

【0089】モジュール間の接合の仕方については、色々考えられる。一つには機械的アセンブリ（外筒内に嵌装し、必要に応じて弾性材を介して熱膨張、振動を吸収する。

【0090】二つは、モジュール2の外周部を各モジュール毎に溶着する、あるいは一部分のみを外筒に溶着して、溶着されないモジュール2は他の口ウ付けされたモジュールまたは外筒によって挟持又は嵌装される。

【0091】三つは、各モジュールのセル枠4のセル開孔部の面に、焼結助剤である酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸化チタン等のペーストを塗布して、両モジュールが接合される。

【0092】また、接合部材として、モジュール間に熱応力吸収インサート材を挟むことも好ましい。例えば、 $\text{Fe-Ni-Cr}$ 、コパール等である。

【0093】四つは、連通している開孔セル3の少なくとも一つに、各モジュールを貫通して保持するような棒状体(筒状体)を差し込む方法である。

【0094】五つは、各モジュールに互いに嵌合するようなほそを設けて機械的に接合する方法である。モジュールの焼結前(可塑性を有する)の段階で、このようなほそは容易に設けることができる。なお、補助材として上記の接合部材を併用してもよい。

【0095】なお、図1では、同じ長さ(開孔セルの軸方向)、同径、同開孔セルのモジュール2を積層しているが、異なる長さ、径、開孔セルのモジュールを積層してもよい。また、中空のドーナツ状のモジュールを積層してもよい。

【0096】<実施例4>連通する開孔セル3の3次元構造について説明する。図1では、同類のモジュール2を同軸、同角度で積層しているので、開孔セルは、開孔セルの軸方向に直線的(角柱状)に形成されている。

【0097】図3は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視部分断面図であり、(a)は階段状(階段状開孔セル7)、(b)はラセン状(ラセン状開孔セル8)に形成された開孔セル3の3次元構造を示す。

【0098】なお(a)においては、図面の便宜上隣接モジュール内の段差を拡大して誇張しているが、セル壁が図示のとおり薄い場合には、別のモジュールの一つのセルは、隣接モジュールの複数のセルに導通することになる。

【0099】このように開孔セル3の3次元構造を略ラセン状(階段状7又はラセン状開孔セル8)に形成することができる。その方法は、ラセン状開孔セル8においては、同形状(外径、開孔セル形状)のハニカム状セラミックモジュール2を組み合わせる際に、中心は同軸上に少しずつ回転(正逆両方向)させる。従って、外径は合わさった状態で、内部の開孔セル3は回転しながらラセン状に連通していく。このため、構造体1全体の体積は変わらずに、表面積ないし通過流体の接触性を増して、例えば触媒担体の場合には、一定体積の通過流体に対する反応効率が上昇する。流体がラセン回転すれば、それに伴って流れに乱れが生じ、セル内の通過流は平行直線流に比べセル壁への接触効率が増大する。

【0100】また、階段状ないし段違い角度ずれ配列の開孔セル7においては、開孔セル3が少しずつずれるようにモジュール2を積層して図3(a)のように階段状に連通する開孔セル7を形成することができる。

【0101】なお、この階段状の構造は横断面が四角形のハニカム状セラミックモジュール2に適した、表面積の増加方法である。ラセン状開孔セル8は、特に外形が円筒状のモジュール2において適している。

【0102】図4は、ハニカム状セラミック構造体1において、開孔セルの位相をずらして積層された板状のモジュール2のセル壁4を模式的に示し、(a)はセル開孔面の平面図であり、(b)は側面図であり矢印は流体の流れの一部を模式的に示している。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは4aと立体的に交差する点(重なって見える点)で図示の都合上切れ目を入れてある。なお、P1、P2は夫々1段目、2段目の開孔セルピッチを示している。

【0103】図5は、ハニカム状セラミック構造体1のセル開孔面の平面図であり、開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示し、(a)は開孔セル断面形状が異なるモジュール、(b)は開孔セル断面形状が同一のモジュールを夫々積層したものである。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは点線で示している。1段目と2段目の開孔セルピッチは半径方向、円周方向に夫々半ピッチずつずれている。なお、符号5は構造体(モジュール)外壁であり、符号6は構造体(モジュール)中芯である。中芯6によって断面方向での開孔セルを通過する流体の温度、成分の均一性が増すような構造である。

【0104】図4及び図5のハニカム状セラミック構造体1のように、縦横または半径・円周方向に夫々開孔セル半ピッチずつずらして積層すれば、1段目のモジュールで開孔セルの中心部を通過した流体が、2段目ではセル壁の格子点に接触して(3、4段目も同様)、流体のセル壁4との接触機会が増加し、しかも、図4(b)で明らかなように、各モジュール毎の流体通路の断面面積は変わらないので流体の圧力損失は少ない。

【0105】このように、流体通路即ち連通する開孔セルを囲むセル壁が連続でなく断続的であっても、開孔セルを通過する流体を略ラセン状流とすることができる。

【0106】また、モジュール外周部と中心部を通過した流体の混合が起こり、温度、成分が均一になる。このような構造は、触媒担体等の化学反応装置、特に排ガス除去用触媒担体に適している。

【0107】また、図5(b)に示すような開孔セル断面形状が同一のモジュールを、前記断面の中心を軸として回転することで、同一のモジュールから略ラセン状の流体通路を形成することができる。但し、開孔セル軸方向のモジュール長さや材質等は異なってもよい。



【0108】ところで、セル壁（枠）4は、各モジュール毎（小部分毎）に製造されることによって、自重による破壊を受けにくい。また、焼結時にも熱膨張の不均一による破壊が生じにくい。例えば、押し出し成形でも、セル壁厚0.2mm t（約0.1～0.3mm tまで可能）、開孔セル角1.2mm□のように、セル壁を薄くでき、セル度を高めることができるので、開孔セル内の表面積は総計で増加する等の効果がある。

【0109】＜実施例5＞特に、ハニカム状セラミック構造体1を触媒担体として用いる場合には、比表面積及び触媒担持力の向上を図るために、開孔セル3内壁にアルミナコーティング（γ-アルミナ等）をすることがある。

【0110】アルミナコーティング層（オーバコート）は、泥漿被覆（浸漬、吹き付け等）後、所定温度で焼き付けて行われ、担持触媒の付着は、触媒層の形成なし、アルミナ等のコーティング層自体に内包ないし吸着した形で可能である。一例として触媒層（貴金属、卑金\*

貴金属系触媒機能

\*属等）は、ハニカム状セラミック構造体1素地、又は好ましくは上記アルミナコーティング層上に、CVD、活性金属法、固相（又は液相）拡散接合によって形成される。

【0111】特に表面積が増加して化学反応効率が上昇するものとしては、ハニカム状セラミック構造体素地にγ-アルミナコーティング層を形成して、触媒10を担持させる。なお、触媒10は触媒の独立の層としてでなく、多孔質なアルミナコーティング層の粒子隙間に侵入してかつアルミナ層の表面層をなしていることが多い。

【0112】＜実施例6＞本実施例ではモジュール2毎に機能の異なる、触媒を担持させた、ハニカム状セラミック構造体1を説明する。

【0113】表6に、貴金属系触媒の種類、用途、及び担体の一例を示す。

【0114】

【表6】

種類	機能	担体
Pt-Rh系	三元触媒 NO <sub>x</sub> 還元、CO酸化 HC酸化	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Pt-Pd系	CO酸化、HC酸化	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Ru系	NO <sub>x</sub> 還元	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

【0115】表7に、卑金属系触媒の種類、用途、及び担体の一例を示す。

【0116】

【表7】

## 卑金属系触媒機能

種類	機能	担体
Mn-Ce	NO還元  C除去	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Mn 5%	脱臭	
Co 5%-(Mn-Ce) -1~60%-Ca		アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
La、Sr、 Ca、Ce、 Zn、Cu、 Nd、Mn、 Fe、	NOx還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Cu <sub>2</sub> O (低温)	NOx還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

【0117】また多機能触媒として、希土類元素をR、遷移元素をT (Mn、Fe等)、及びアルカリ土類金属をD (Mg、Ca、Sr、Ba等)すると、 $R_{1-x}D_xT O_3$ の組成を有する触媒も、高価な貴金属元素を使用せず好ましい。なお好ましくは $x=0.1\sim 0.6$ の範囲であり、さらに好ましくは $x=0.5$ 付近である。

【0118】また、NOxを効果的に除去する触媒として、ゼオライト (例えばZSM型) にCu<sup>+</sup>をドープして焼成温度約800~1000℃でN<sub>2</sub>又はCO雰囲気中で焼成することによって得られるCu<sub>2</sub>O触媒を使用することも好ましい。但し、ZSM型ゼオライトは高価であるため、ゼオライトとしてはその他天然のモルデナイトを使用することも好ましい。

【0119】図6に上記のような機能の異なる触媒を担持させた一例として、特に、自動車排ガス用触媒担体として用いた場合 (特に、ディーゼル用) に好適な、パティキュレート (粒子状物質) フィルタ (PF) モジュール2a、発熱体モジュール2b、触媒担持モジュール2c等からなるハニカム状セラミック構造体1の分解図を示す。

【0120】モジュール2aは、粒子状物質フィルタであるモジュールである。材質は、アルミナ素地 ( $\gamma$ -アルミナ等)、ゼオライト (例えばテクトアルミノケイ酸塩) 等が好ましい素材であり、またコーディエライト素地でもよい。あるいはこれ等を混合し、両者の素地の長所を増加した混合素地でもよい。このモジュールでは特に、固体炭化物微粒子を吸着除去する。

【0121】モジュール2bは、発熱体モジュールであり、TiCあるいはB<sub>4</sub>C、SiC、MoSi<sub>2</sub>からなるハニカム状セラミック構造体である。また、高抵抗、高耐熱性の金属又は合金からなるハニカム状構造体でもよい。このモジュールは通電により発熱して始動後及び高負荷時の触媒性能確保を行ない、また前記モジュール2aで吸着された微粒子を焼成除去することもできる。なお、このモジュールをモリブデンを主成分とする金属モジュールとすることも好ましい。

【0122】モジュール2cは、酸化触媒担体であり、一例としてPt-Pd系触媒である。CO、HC等を酸化して、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Oとして無害化して除去する。

【0123】モジュール2dは、還元触媒担体であり、

一例としてMn-Ce系触媒である。NOを還元して、 $N_2$ として無害化する。また、これには一例としてRu系を用いてもよい。

【0124】モジュール2eは、三元触媒担体であり、一例としてPt-Rh系触媒である。CO、HC等を酸化して、 $CO_2$ 又は $H_2O$ とし、かつ $NO_x$ を還元して $N_2$ として無害化する。

【0125】モジュール2d、2eは必要に応じさらに上述又は他のモジュールとして用いる。上記の場合において、各モジュール2a、2b、及び2cは必要に応じ任意の数重ねて用いることは言うまでもない。また配列の順次についても必要に応じ変更できる。

【0126】なお、各モジュール2は担持する各触媒の作動温度や相対的な位置によって、配置場所を変えて設計できるので、全体として触媒効率は大幅に向上する。

【0127】また、炭化物微粒子の性状（重量、密度、比表面積）に応じて、セル開孔3形状、セル断面形状、セル径、さらにセラミック本体の多孔質を変えらることで、様々な形態の炭化物微粒子を残らず捕集することができる。

【0128】＜実施例7＞図7に、本発明の一実施例である前記ハニカム状セラミックモジュール2の断面図を示し、開孔セル3の断面方向のモジュール長さLと開孔セル軸方向のモジュール厚みTを特に示す。

【0129】図示のように、比較的扁平な板状又はディスク状のモジュールが積層されてなることが、本発明の構造体にとり好ましい。なぜなら、特に開孔セル軸方向の厚さTが薄いため、この方向の温度差が小さく熱ひずみも小さくなっている。また、Tが薄厚のものは製造が容易であり、大径(L)のモジュール2を容易に製造することができ、具体的には、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径Lが10cm以上のものが製造できて、これを積層することによって、大型の構造体が製造できる。Lが10cm以上あれば、本発明のハニカム状セラミック構造体はディーゼル車のような大型の排ガス用触媒担体が必要な分野にも適している。

【0130】さらに、製造上の理由から開孔セルの軸方向の厚みTが1mm以上あるのが好ましく、セル壁4の割れ等が少なくなり歩留まりが向上する。

【0131】モジュールの厚み/長径比(T/L)で表現すれば、T/Lが0.5以下であることがさらに好ましく、そして、T/Lが0.25以下であることが一層好ましい。このようなT/Lの関係にあるモジュールを積層することで任意の大きさの構造体が、製造工程中（特にハニカム成形中、焼結中）の割れ、ひび等の欠陥が生じることなく得ることができ、使用中の熱衝撃もモジュール毎に衝撃を吸収することによって破壊を防止することができ、機械的衝撃もモジュール間で吸収することができるし、あるいは衝撃（熱的・機械的）吸収層

（材）をモジュール間に設けることもでき衝撃吸収能力はさらに向上する。なお、無機質繊維をモジュール（構造体）原料として混合することにより、熱衝撃はもちろん機械的強度、靱性及び耐衝撃強度が向上して好ましい。

【0132】そして、T/Lが0.5以下、さらに0.25以下であることで熱的・機械的衝撃吸収能力は向上し、その上T/Lが小さい程例えば構造体の開孔セル軸方向の長さが同じであれば多数のモジュールが積層できるので、モジュール毎に多くの異なる機能を担わせたり、傾斜機能を備えさせることができる。また、セル連通形状の設計自由度も増す。

【0133】＜実施例8＞本発明のハニカム状セラミック構造体を触媒担体として実際自動車のエンジン系に用いた場合の構成の一例を説明する。

【0134】排気ガス放出管とエンジンを連結する排気管（エグゾーストパイプ）に触媒担体としてハニカム状セラミック構造体が嵌装される。

【0135】また、自動車関係以外の用途としては、積層により容易に任意の大型製品が製作でき、耐熱衝撃性を有するので、発電用、船舶用ディーゼルエンジンガス触媒、化学プラントの触媒反応装置にも適している。また、バイオリアクタ等にも使用できる。さらに、各モジュールに異なる触媒機能を付与できるので、多段階反応装置（多段階触媒装置）にも適している。

【0136】＜実施例9＞

【0137】本発明のハニカム状構造体を金属材料と組み合わせさせてセラミック-金属複合構造体とすることができる。例えば、ハニカム状セラミック構造体の外周部（面）をステンレス製の金属板状体でくるみ管状体として、強度や靱性を向上させることができる。また、メッキ等により金属を外周面に溶着させシート状体を形成することによっても、強度や靱性を向上させることができる。

【0138】また、ステンレス等の金属管（管状体、筒状体）にハニカム状セラミック構造体を収容する構造により強度や靱性を向上させることができる。あるいはセルを有するハニカム状金属構造体をハニカム状セラミック構造体の外周部（面）に設けてより衝撃吸収度を向上させる構造としてもよい。

【0139】

【発明の効果】本発明のハニカム状セラミック構造体は、複数のモジュールからできていることによって、モジュールの積層によって大型化が可能である（請求項1及び2）。また、各モジュール毎に焼結するので、薄肉なセル壁、複雑なセル形状が容易に実現できる。

【0140】また、各モジュールの開孔セル軸方向距離が短くなり、熱流や構造体両端で温度差がある場合には、モジュール毎には流入口から流出口間の温度差が減少するので、個々のモジュールの熱衝撃は減少して、構

造体全体として熱衝撃に非常に強い構造が提供できる。また、モジュール間の接合部分で熱膨張を吸収することができる。

【0141】また、モジュール毎に製造することによって、ハニカム成形時及び焼成時に、成形不良、割れやひび等の欠陥発生が減少するような、即ち製造時の歩留まり向上が可能なハニカム状セラミック構造体が提供できる。

【0142】また、モジュール毎に交換可能であるので、あるモジュールが破損又は目詰まりしても容易に、そのモジュールだけ交換できる。

【0143】以上より、機械的応力や熱衝撃に強く、製造工程中の上記利点を有するので、前記ハニカム状セラミック構造体の開孔セルの断面方向の外径が10cm以上であるような大型のハニカム状セラミック構造体が得られる。その外径寸法は、押出成形方法以外の好ましい成形方法を用いることができ、特に有機繊維を含むシート状体から成形すれば30cm以上～50cm、場合によっては1m以上にも達するものも可能となる。また、開孔セルの軸方向の寸法は、事実上無限に長くできる（以上請求項1）。

【0144】モジュールの形態は、板状又はディスク状のように相対的に薄厚のものであることで、特に上記製造工程中の利点を有し、様々な形態、機能のモジュールを一つの構造体中に盛り込める（請求項2）。

【0145】具体的には、モジュールの厚み/長径比（ $T/L$ ）で表現すれば、 $L$ が10cm以上で $T/L$ が0.5以下であることで、任意の大きさの構造体が、製造工程中（特にハニカム成形中、焼結中）の割れ、ひび等の欠陥が生じることなく得ることができ、使用中の熱衝撃もモジュール毎に衝撃を吸収することによって破壊を防止することができ、機械的衝撃もモジュール間で吸収することができるし、あるいは衝撃（熱的・機械的）吸収層（材）をモジュール間に設けることもでき衝撃吸収能力はさらに向上する。その上 $T/L$ が小さい程例えば構造体の開孔セル軸方向の長さが同じであれば多数のモジュールが積層できるので、モジュール毎に多くの異なる機能を担わせたり、傾斜機能を備えさせることができる。また、セル連通形状の設計自由度も増す。このように、大径（ $L$ ）で任意の大きさ（ $T$ 方向）のハニカム状セラミック構造体が容易に得ることができるので、特に大型触媒担体としてディーゼル車、発電用、船舶用ディーゼルエンジンの排ガス用触媒担体として優れている（請求項3）。

【0146】モジュール毎に、異なるモジュール形状、例えば外径、長さ、開孔セルにおいては、セル度、セル壁厚、セル数、セルの立体構造（テーパ状等）、及び材質等変化させることができ、一つの構造体として異種の多彩な機能を発揮させることができる（請求項4）。

【0147】また、各モジュールはセルが軸方向に貫通

（連通）するように積層されていて、この貫通したセルの連通孔は、ジグザク状ないし曲線状（ラセン状、階段状）に形成することができる。これによって、例えば触媒装置の場合にセルを通過する流体とセル壁に担持されている触媒との接触性を増大させることができ、化学反応装置、例えば触媒担体として優れている（請求項5及び8）。

【0148】具体的には、開孔セルの横断面が円かつ同一なモジュールを同軸状に回転あるいは互い違いに積層して前記略ラセン状の連通孔を容易に形成でき、量産性が高い（請求項6）。

【0149】また、モジュール間の接合面に又は構造体両端に、衝撃吸収部材（緩衝材）を形成してモジュールを接合すれば、機械的応力（引張り、圧縮）及び熱応力に強いハニカム状セラミック構造体となる（請求項7）。

【0150】また、ハニカム構造を有するので比表面積が広く、熱衝撃にも強いモジュール構造を有するので、本発明の構造体は触媒反応装置として適している（請求項8）。

【0151】さらに、モジュール化の利点として、軸方向に各モジュール毎に異なる機能を与えることができる。例えば、微粒子吸着、HC、CO、NO<sub>x</sub>等用に最適の触媒を担持する各モジュールを組み合わせることができて、一つの構造体で複合機能を発揮させることができる。このような構成は、熱衝撃及び機械的応力並びに種類の異なる触媒作用を要求される自動車排ガス用触媒担体として、非常に優れている（請求項9、10及び11）。

【0152】さらに、セラミック質からなるモジュールを組み合わせることによって、異なる機能、例えば排塵装置とする場合に、モジュールによって吸着する粒子径、密度等を可変できるし、特に構造体両端などに高強度のセラミック質からなるモジュールを用いることができ、開孔セルの軸方向に傾斜機能を有する構造体とすることができる（請求項12）。

【0153】また、有機質繊維を原料として焼成し構造体を焼結することによって、焼結時に有機質繊維は焼失することにより、セラミック質が有するオングストロームオーダーの微細孔より大きい、マイクロメートルオーダーの孔を有する多孔質体からなる焼結体が製造できて、表面積が広くなり、自動車の排ガス浄化装置に適し、さらにディーゼル機関等の高負荷にも耐えうる。また例えば化学反応装置においても、反応面積を広げることができて、反応効率が向上する（請求項13）。

【0154】セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されるハニカム状セラミック構造体は、焼成後にも無機質繊維分が焼失せず、繊維質によるセラミック質の担持力が強いので、構造体の強度や靱性が向上する（請求項14）。

【0155】ハニカム状セラミック構造体の外周面が金属からなるシート状体あるいは管状体で包まれているハニカム状セラミック構造体は、強度や靱性を向上させることができる（請求項15）。

【0156】自動車排ガス用触媒担体以外の用途は、化学反応・分解用触媒担体の他、バイオリアクタ、浄水器、排水浄化装置、工場や発電所及び船舶等の排ガス処理装置等があるがこれらに限定されずさらに広い用途がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例のハニカム状セラミック構造体1であり、(a)は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視透過図、(b)はハニカム状セラミックモジュールの斜視透過図、(c)は(a)のc-c'方向の断面図である開孔セル3を特に示す。

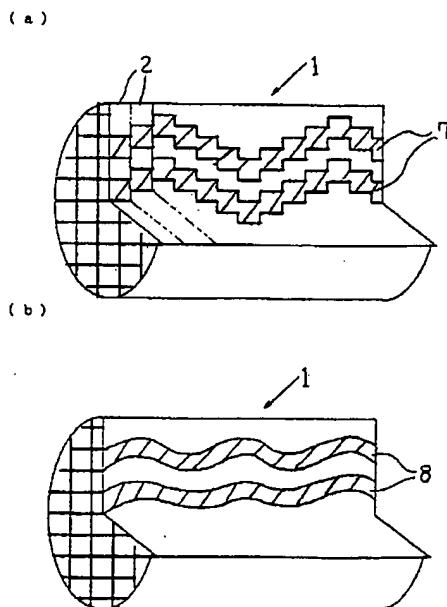
【図2】図2はハニカム状セラミック構造体及びその原料となるセラミック素材シートの製造方法を示し、

(a)は、パイプ結束法によるハニカム状セラミック構造体の製造方法、(b)は、プレス型抜き法等によるハニカム状セラミック構造体の製造方法、(c)は、ロール成形法によるセラミック素材シートの製造方法である。

【図3】図3は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視部分断面図であり、(a)は、階段状に形成された開孔セル3の3次元構造を示し、(b)は、ラセン状に形成された開孔セル3の3次元構造を示す。

【図4】図4は、ハニカム状セラミック構造体1において、開孔セルの位相をずらして積層された板状のモジュール2のセル壁4を模式的に示し、(a)はセル開孔面の平面図であり、(b)は側面図であり矢印は流体の流れの一部を模式的に示している。

【図3】



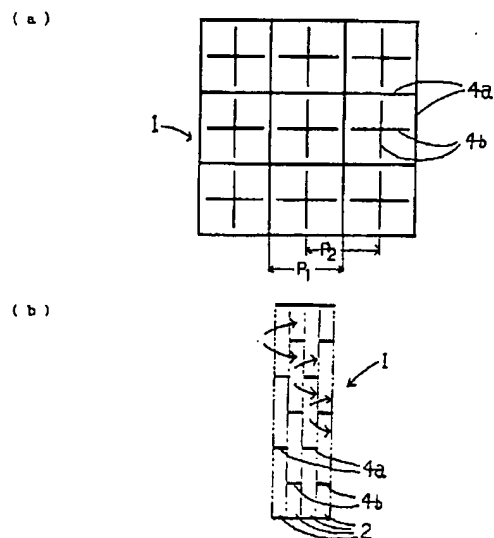
【図5】図5は、ハニカム状セラミック構造体1のセル開孔面の平面図であり、開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示し、(a)は開孔セル断面形状が異なるモジュール、(b)は開孔セル断面形状が同一のモジュールを夫々積層したものである。1段目のセル壁4aは全て実開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示す。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは点線で示している。

【図6】図6に、本発明の一実施例であるハニカム状セラミックモジュール2に機能の異なる触媒を担持させた積層した一例として、バティキュレート（粒子状物質）フィルタ（PF）モジュール2a、発熱体モジュール2b、触媒担持モジュール2c、2d、及び2e、からなるハニカム状セラミック構造体1の分解図を示す。

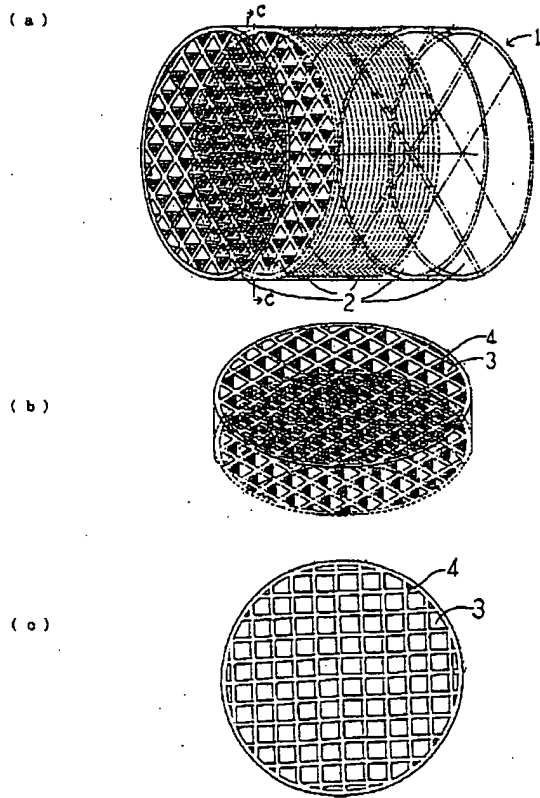
【図7】図7に、本発明の一実施例である前記ハニカム状セラミックモジュール2の断面図を示し、開孔セル3の断面方向のモジュール長さLと開孔セル軸方向のモジュール厚みTを特に示す。

【符号の説明】  
1 ハニカム状セラミック構造体  
2 ハニカム状セラミックモジュール  
3 開孔セル  
4 セル壁（セル枠）

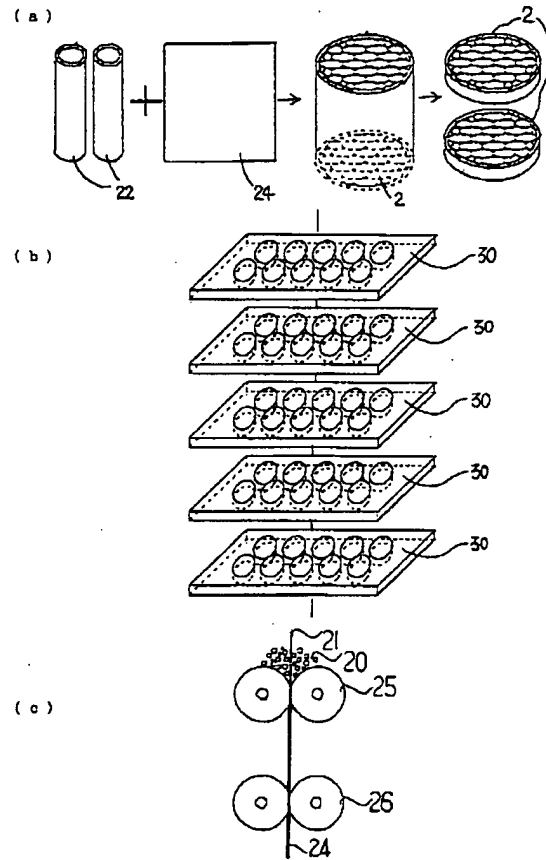
【図4】



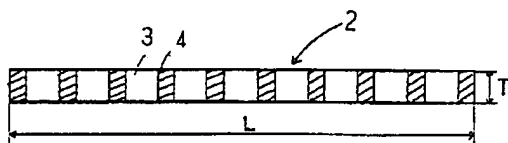
【図1】



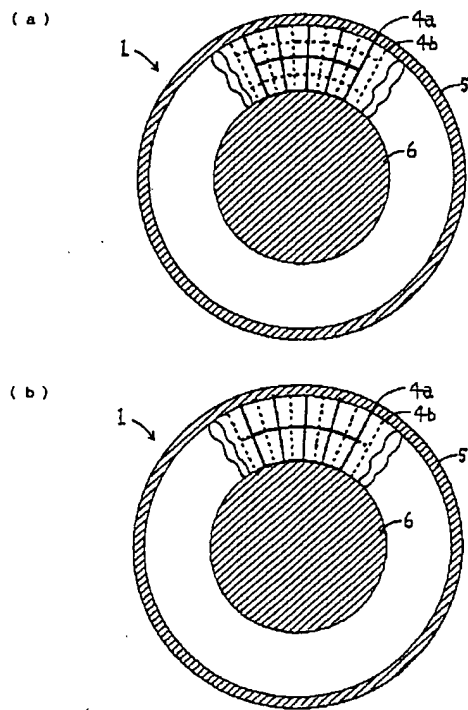
【図2】



【図7】



【図5】



【図6】

